



Departamento de Física

# **ESPECTROMETRIA DE MASSA COM MODULAÇÃO LOCK-IN**

David Pedro de Jesus Faria

Dissertação apresentada na Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da Universidade Nova  
de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre  
em Engenharia Física

Orientador: Prof. Doutor Orlando Teodoro

LISBOA

2010

## **Agradecimentos**

Quero deixar aqui os meus mais profundos agradecimentos:

Ao professor doutor Orlando Teodoro que acreditou em mim, aceitando-me na sua equipa de investigação, e tanto me ensinou no decorrer de todo o meu percurso universitário.

Ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa por facilitar a integração no meio académico; um especial agradecimento ao seu secretariado pelo carinho e preocupação que sempre demonstraram.

Ao CeFiTec pela possibilidade da realização deste trabalho e de todo o trabalho de investigação que fiz nos últimos três anos; um especial agradecimento ao seu secretariado que, de uma forma quase mágica, facilitam todo o trabalho científico.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia sem a qual eu não me teria envolvido no projecto de investigação que proporcionou a realização deste trabalho.

Aos meus pais pelo amor incondicional e todo o apoio que deram no decorrer do meu atribulado percurso académico.

Ao Metrovac em nome da Ana, do Tiago e do Joaquim que sempre estiveram dispostos a ajudar-me na realização deste trabalho; um especial agradecimento à Ana que tanto me ajudou na integração deste laboratório, abrindo-me os olhos ao mundo da qualidade.

À Sara que será sempre um pilar, o meu porto seguro.

Ao Gonçalo que, pela dedicação e amizade, tanto ajudou na escrita desta dissertação.

## Resumo

Um crescente interesse do METROVAC – Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo em detecção e medição de microfluxos conduz à procura por novas formas de o fazer.

A espectrometria de massa sempre foi muito utilizada na medição de microfluxos; ao contrário de outras técnicas permite a determinação da contribuição de cada espécie que constitui o microfluxo quando este é composto por uma mistura de gases. Contudo, na sua utilização normal apresenta um problema por não distinguir o sinal proveniente do microfluxo do devido ao gás residual na câmara de ensaios. Por mais que haja formas de fazer a sua subtracção, normalmente de forma estática, medindo o sinal de base no início e subtraindo-o a todas as medidas feitas a partir desse ponto, para medições longas torna-se inaceitável porque o próprio sinal de base pode sofrer alterações ao longo do tempo.

Procurou-se então implementar um sistema que faça a subtracção dinâmica do fundo, isto é medir simultaneamente o microfluxo e o fundo, eliminando assim os erros por alteração do fundo.

Com o auxílio de um amplificador *Lock-in* e de um *chopper* mecânico para modulação do microfluxo conseguiu-se cumprir o objectivo. O sistema criado conseguiu medir a contribuição de uma pressão parcial da ordem de  $10^{-7}$  mbar de azoto numa pressão total da ordem de  $10^{-5}$  mbar.

Avaliou-se este sistema, verificando-se boa linearidade, repetibilidade e reprodutibilidade. O seu limite inferior de detecção foi determinado para hélio, sendo da ordem de  $1 \times 10^{-5}$  mbar.L/s.

## Abstract

New ways of detecting and measuring microflows have sprung by its growing interest in METROVAC – *Laboratório de Tecnologia e Metrologia de Vácuo*.

Mass spectrometry has always been used for the measurement of microflows; unlike other techniques it allows determining the contribution of each species in the microflow, when it's composed of a mixture of gases. However, its normal use is hindered by the inability to separate the signal due to the microflow from that due to the background. The usual technique of measuring the background, in the beginning of the test, and subtracting it from the total signal is not adequate for long term measurements, during which the background may vary.

A system of dynamic background subtraction was then devised, i.e. a system in which the microflow and background are measured simultaneously, so that errors due to background variations are accounted for.

The objective was accomplished resorting to a Lock-in amplifier and a mechanical chopper, for the modulation of the microflow. The system created was able to measure the contribution of a partial pressure of  $10^{-7}$  mbar of nitrogen in a total pressure of  $10^{-5}$  mbar.

An evaluation of the system proved it had good qualities of linearity, repeatability and reproducibility. Its lower limit of detection was measured to helium, being  $1 \times 10^{-5}$  mbar.L/s.

## Índice

1	Introdução .....	9
1.1	Esta dissertação .....	10
2	Medição de microfluxos .....	12
2.1	Método gravimétrico de determinação de caudais .....	12
2.2	Método de variação de pressão a volume constante .....	14
2.3	Método de variação de volume a pressão constante .....	15
2.4	Métodos por espectrometria de massa .....	16
3	Espectrometria de massa modulada.....	18
3.1	Espectrómetro de massa do tipo quadrupolo .....	19
3.2	Amplificador <i>Lock-in</i> .....	22
4	Modulação do caudal de entrada de gás .....	26
4.1	Ligação <i>Chopper</i> – QMS .....	26
4.2	Ligação QMS – <i>Lock-in</i> .....	30
5	Avaliação do LiMMA.....	32
5.1	Avaliação do ruído de fundo.....	34
5.2	Sinal mínimo detectável .....	39
5.3	Linearidade do sinal com o caudal de entrada .....	41
5.4	Repetibilidade e Reprodutibilidade das medidas.....	43
5.5	Sobreposição de informação das massas .....	44
6	Considerações finais.....	47
6.1	Este projecto .....	47
6.2	Perspectivas futuras.....	48
6.3	Orçamento de implementação.....	49
	Referências Bibliográficas .....	51

Bibliografia complementar .....	52
Anexo 1 – Desenhos Técnicos das peças da segunda montagem .....	53

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Fuga de Referência de R-134a.....	13
Figura 3.1 - Esquema de um filtro de massa quadrupolar (4). ....	20
Figura 3.2 - Sinal lógico num <i>Lock-in</i> . a. Sinal lógico e de referência em fase; b. Resultado da multiplicação dos sinais em fase; c. Sinal lógico e de referência em quadratura; d. Resultado da multiplicação dos sinais em quadratura.....	23
Figura 3.3 - a. Esquema de blocos de um <i>Lock-in</i> analógico (5); b. Esquema de blocos de um <i>Lock-in</i> digital (6). ....	24
Figura 4.1 - Discos usados para a modulação do gás. a. Disco da primeira montagem; b. Disco da segunda montagem. ....	26
Figura 4.2 - Esquema da primeira montagem.....	27
Figura 4.3 - Esquema da segunda montagem.....	29
Figura 5.1 - Resultados dos testes de avaliação iniciais do LiMMA. ....	32
Figura 5.2 - Exemplos de ruído de fundo. a. Ruído de fundo num espectro de massa; b. Ruído de fundo seguindo a massa do azoto (28) no tempo. ....	34
Figura 5.3 - Valores médios e desvio padrão do ruído de fundo para diferentes frequências de rotação do <i>chopper</i> .....	35
Figura 5.4 - Variação do ruído de fundo em função de vários parâmetros de <i>Lock-in</i> e do quadrupolo. Os gráficos do lado esquerdo foram obtidos a partir de espectros de massa, os do lado direito obtidos a seguir a massa do azoto (28) em função do tempo. ....	38
Figura 5.5 - Variação do ruído de fundo em função da massa, no modo de seguir apenas uma massa em função do tempo. ....	39
Figura 5.6 - Resultado do ensaio para determinação do sinal mínimo detectável .....	40
Figura 5.7 - Resultado de seguir duas massas simultaneamente, em modo massa em função do tempo. ....	45
Figura 5.8 - Resultado de seguir duas massas, em modo massa em função do tempo, quando se repete as medições de cada massa. ....	46

## **Índice de Tabelas**

Tabela 2.1 - Comparação dos métodos de medição de microfluxos.....	17
Tabela 5.1 - Taxas de fuga mínimas detectáveis esperadas para vários gases. ....	41
Tabela 5.2 - Resultados da calibração das fugas calibradas de hélio. ....	42
Tabela 5.3 - Resultados da repetibilidade do LiMMA. ....	43
Tabela 5.4 - Resultados da reprodutibilidade do LiMMA. ....	44
Tabela 6.1 - Custo estimada para implementação de um LiMMA .....	50



## 1 Introdução

O METROVAC – Laboratório de Metrologia e Tecnologia de Vácuo, laboratório do CEFITEC (Centro de Física e Investigação Tecnológica) da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, é um laboratório de serviços à comunidade científica e à indústria, sendo perito em calibrações de pressões abaixo da atmosfera e ensaios de estanquidade. Neste âmbito tem vindo a desenvolver novos serviços relacionados com os ensaios de estanquidade e detecção de fugas, nomeadamente medição de permeação de materiais e medição de microfluxos.

A extensão da acreditação do laboratório a fugas de referência<sup>1</sup> de hélio foi o primeiro encontro deste com a medição de microfluxos. Estas fugas, sendo comumente usadas na calibração de detectores de fugas são de grande importância para a tecnologia de vácuo. Compostas normalmente por um reservatório cheio de hélio a grande pressão, libertando-o a uma taxa constante e muito baixa, são um bom exemplo de microfluxos, uma vez que a libertação de hélio se pode dar das duas formas principais de microfluxos, pequena condutância ou permeação. Nas fugas de permeação, o hélio do reservatório sai através de um elemento permeável, como pirex ou teflon. Nas fugas de condutância o hélio do reservatório sai através de um pequeno orifício ou abertura.

Nos últimos anos foram aceites dois projectos submetidos à Fundação para a Ciência e Tecnologia pelo grupo de investigação que gere o METROVAC, que se centram nestas medições: “Avaliação da Permeabilidade Selectiva da Cortiça” e “Medidas Exactas de Microfluxos numa Gama Alargada de Pressões”. Para qualquer um destes é necessário medir fluxos de vários gases, sendo que uma das formas previstas para o fazer é espectrometria de massa de fase gasosa modulada.

Os ensaios por espectrometria de massa diferem dos outros ensaios de medição de microfluxos, como variação de pressão a volume constante ou variação de volume a pressão constante, pelo facto de permitirem diferenciar os gases numa mistura gasosa, tornando possível a análise de permeabilidades selectivas num só ensaio.

---

<sup>1</sup> Fuga de referência – Consiste num objecto que liberta um caudal estável e repetível cujo valor pode ser determinado (1).

A necessidade de modulação surge no interesse de ensaios a gases que existem no ar atmosférico. Estes, que existem na câmara onde se efectua a espectrometria de massa, confundir-se-iam com o microfluxo que se pretende estudar. Assim, modulando a entrada de gás consegue-se distinguir os dois sinais, fazendo-se uma subtracção contínua do sinal de base ou seja, do gás já presente na câmara.

Foi então o objectivo do presente trabalho, construir um sistema de espectrometria de massa com feixe modulado, com o auxílio de um amplificador *Lock-in* para a desmodulação, fazendo-se um estudo sobre as suas capacidades de medição.

### 1.1 Esta dissertação

Nesta dissertação, no segundo capítulo, faz-se uma breve alusão a algumas formas de determinar microfluxos, comparando o método que se pretende implementar com os usuais métodos de variação de pressão a volume constante e variação de volume a pressão constante, e métodos gravimétricos. São referidas as vantagens e desvantagens de cada um, incluindo custos e tempos de ensaio.

No terceiro capítulo explica-se a necessidade de modular a entrada de gás na espectrometria de massa, a necessidade de ter uma subtracção contínua do sinal de base. Descrevem-se os aparelhos usados, o espectrómetro de massa do tipo quadrupolo e o amplificador *Lock-in*, explicando-se o seu funcionamento e como actuam em conjunto para se conseguir obter o pretendido.

A forma como se construiu o sistema está descrita no quarto capítulo. Tanto a forma adoptada de modulação da entrada de gás, como a interface do sistema de modulação com o espectrómetro de massa e interface deste com o amplificador *Lock-in* são vistas em pormenor nesta secção.

É no quinto capítulo que se faz a avaliação do sistema apelidado de LiMMA (*Lock-in modulated mass analyzer*). Esta avaliação foi feita a nível de sinal de fundo, verificando a variação deste com vários parâmetros do quadrupolo e do *Lock-in*; do sinal mínimo detectável pelo LiMMA; da linearidade do sinal obtido com o caudal de entrada de gás; da repetibilidade e reprodutibilidade das medidas efectuadas; e por fim, da sobreposição de

informação das massas com as constantes de tempo dos filtros do Lock-in e do tempo de medida de cada massa no quadrupolo, quando se segue mais de uma massa no tempo.

No final desta dissertação, sexto capítulo, verificam-se os objectivos, fazendo alusão aos desenvolvimentos futuros que este sistema pode sofrer de forma a melhorar as suas capacidades. Apresenta-se também um orçamento para a implementação de um sistema destes na sua forma melhorada.

## 2 Medição de microfluxos

Fluxo, ou caudal, é definido como a quantidade de matéria por unidade de tempo que atravessa uma superfície. O termo microfluxo é aplicado quando se fala de fluxos muito pequenos, como por exemplo o das fugas de referência de hélio. As unidades de fluxo são quantidade de matéria (ou massa) por tempo (ex: mol/s ou g/s) ou, uma vez que se trata de fluxos gasosos, o produto de pressão por volume, por tempo (ex: mbar.L/s).

Existem vários aparelhos de medição de caudais, fluxímetros. Estes baseiam-se em vários princípios de funcionamento, os mais usuais medem diferenças de pressão do gás que passa através de uma restrição, sendo as formas mais comuns destes os tubos de Venturi, tubos de Pitot, ou simples orifícios circulares. Outros princípios de funcionamento incluem a transferência de momento ou a transferência de calor. Contudo, estes aplicam-se a situações de medição de caudais nas quais se sabe a ordem de grandeza deste; não são normalmente aplicáveis em situações de determinação de um caudal sobre o qual não se possui informação. Acresce-se ainda o facto de nenhum destes princípios ser bom para medir fluxos muito pequenos. Foram então desenvolvidas técnicas de medição de fluxos por variação de pressão ou de volume, por gravimetria, e por espectrometria de massa. Estas são descritas em muitos procedimentos de calibração de fugas de referência para gases, por exemplo a norma EN 13192:2001 (1), e procedimentos de cálculo de permeação de plásticos, por a norma ASTM 1434 – 82 (2), podendo ser adaptadas para a medição de qualquer forma de microfluxo.

### 2.1 Método gravimétrico de determinação de caudais

Quando o caudal que se pretende determinar é proveniente de um volume isolado pode-se aplicar o método gravimétrico. Este consiste na medição da variação da massa do volume no tempo.

Uma aplicação comum é na calibração de fugas de R-134a (1,1,1,2 Tetrafluoretano), gás refrigerante cada vez mais usado, por ser livre de cloro. Pela necessidade de testar fugas a sistemas de refrigeração, surgiu a necessidade de verificação dos detectores deste gás e

daí a criação de fugas de referência e sua calibração. Estas fugas são normalmente frascos que contém R-134a, na interface líquido-gasoso, com um elemento permeável pelo qual o R-134a sai a uma taxa constante (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Fuga de Referência de R-134a

Este método, embora simples de executar, apresenta as suas restrições. Como foi referido, é necessário que o caudal seja proveniente de um volume isolado. É possível determinar permeabilidades, ou pequenas condutâncias por este método, bastando para isso ligar estes a um volume isolado que contenha o permeante. Mas isto impossibilita que se mantenha a pressão do volume constante, que é um requisito em muitos ensaios. Nos gases, como o já referido R-134a, que se encontrarem em coexistência de fases, tem-se sempre uma pressão constante (assumindo temperatura constante). Mas nos restantes fases a pressão altera-se com a libertação do caudal. Isto, por alterar a diferença de pressão com o exterior, altera o próprio caudal no tempo.

Outra limitação é o tempo de ensaio. Para caudais muito pequenos é muitas vezes necessário que passe dias para que se veja alguma alteração na massa. Entenda-se que por exemplo uma fuga com um caudal de  $10^{-6}$  mbar.L/s de hélio a 23 °C tem um caudal mássico de aproximadamente 0,14 mg/dia, ou seja, mesmo numa balança de resolução 0,1 mg é necessário esperar um dia para se conseguir uma medida. Uma fuga uma ordem de grandeza abaixo ou uma balança com resolução de 1 mg e já teria de se esperar 10 dias para uma medida. Não é aceitável que a determinação de um caudal demore assim tanto tempo.

Uma terceira limitação vem do facto de não ser possível distinguir entre espécies moleculares quando o caudal é composto por uma mistura de gases. Por este método é impossível saber se a percentagem de cada espécie gasosa no caudal é a mesma que no gás que o origina, ou se há alguma selectividade.

Em termos de custos este método é dos menos dispendiosos, sendo o único material necessário para o realizar uma balança de precisão. Contudo, na escolha da balança é necessário ter em conta a ordem de grandeza dos caudais a determinar, uma vez que implica directamente sobre a resolução da balança, e o peso do volume do qual se pretende determinar o caudal, sendo que este implica sobre a massa máxima que a balança mede. Estas duas características, resolução e massa máxima, são normalmente inversamente proporcionais. Isto é, quando maior a massa máxima, pior é a resolução da balança. Optar por ter uma balança que consiga medir massas grandes<sup>2</sup> e detectar variações de massa muito pequenas<sup>3</sup> aumenta o custo do equipamento.

### 2.2 Método de variação de pressão a volume constante

O método de variação de pressão consiste em medir a subida de pressão sofrida num volume de valor conhecido, quando esta se deve ao fluxo que se pretende determinar.

Os ensaios por este método são feitos normalmente com o elemento permeável (ou a pequena condutância) como interface entre duas câmaras. Evacuando ambas, e enchendo uma delas com o gás pretendido, verifica-se na outra uma subida de pressão. Esta, no caso de uma condutância torna-se rapidamente linear, mas no caso de permeação apresenta uma zona de transição antes de apresentar um fluxo constante. Quando a pressão sobe linearmente tem-se o valor do caudal dado pelo produto do declive da recta de subida de pressão, pelo volume da câmara que está a encher.

O tempo que demora um ensaio típico pode ser de horas, o que leva a algumas observações a nível da diferença de pressão mantida na interface. A pressão a montante pode ser mantida constante, basta para isso continuar a alimentar essa câmara de gás. Em contrapartida, a pressão a jusante vai aumentando e não há nada que se possa fazer em relação a isso, visto essa subida ser necessária para o cálculo do caudal. Este aumento de pressão implica uma diminuição da diferença de pressões na interface, logo estes ensaios têm de ser feitos suficientemente rápido para que a variação da diferença de pressões possa ser considerada negligenciável. Será contudo uma fonte de incerteza neste método.

---

<sup>2</sup> A massa de uma fuga de hélio é da ordem de 1 kg.

<sup>3</sup> Resolução melhor que 0,1 mg.

A condição anterior implica que se, por exemplo, a pressão a montante está nos 1000 mbar não se quer que a pressão a jusante chegue muito acima de 1 mbar, o que apresenta um problema. A estas pressões é preciso ter em conta a desgasificação da câmara, e por este motivo estes ensaios demoram muito mais tempo em preparação do que no ensaio em si. A cada ensaio destes é necessário garantir que a câmara se encontra completamente limpa, logo é necessário que a desgasificação seja forçada, normalmente por *baking*, durante bastante tempo. Mas mesmo com esta limpeza a desgasificação ainda tem de ser tida em conta, aparecendo também como fonte de incerteza deste método.

Este método apresenta o mesmo problema que o descrito anteriormente. Não é possível distinguir espécies moleculares em misturas de gases.

Em termos de custos este método é dispendioso. Para o realizar é necessário um sistema de alto vácuo de materiais de baixa taxa de desgasificação e medidores de pressão com boa resolução numa gama alargada de pressões.

### **2.3 Método de variação de volume a pressão constante**

A entrada de gás num espaço fechado provoca o aumento de pressão desse espaço. O método de variação de volume consiste em medir a variação de volume necessária nesse espaço para manter a sua pressão constante.

Como no método anterior, os ensaios neste são realizados com o elemento permeável (ou pequena condutância) a servir de interface entre duas câmaras, sendo uma delas de volume variável. O volume variável por norma consiste num capilar graduado, aberto à atmosfera, com um pequeno marcador líquido, sendo o equilíbrio de pressões entre a câmara e a atmosfera que provoca o seu deslocamento no capilar. A outra câmara é mantida a uma pressão constante. Caso essa pressão seja superior à atmosférica, o caudal dá-se no sentido da câmara de volume variável, e o marcador desloca-se aumentando o volume desta. Caso contrário, o marcador deslocar-se-á diminuindo o seu volume.

Quando o caudal for constante, a variação do volume será linear, e o valor do caudal pode ser calculado pelo produto entre o declive desta variação em função do tempo e a pressão atmosférica.

Este método apresenta alguns problemas para caudais muito baixos, que implicarão um período muito longo de tempo para que se observe alguma alteração no capilar. E, a menos que todo o ensaio se faça dentro de uma câmara de pressão controlada, é necessário ter em conta a alteração do volume provocada por variações da pressão atmosférica como fonte de incerteza, uma vez que é impossível discernir esta da provocada pelo caudal.

Para além da pressão atmosférica são fontes de incerteza importantes a tensão de vapor do líquido usado como marcador e o atrito deste dentro do capilar. O capilar deve encontrar-se sempre o mais limpo possível para evitar a presença de partículas que aumentem o atrito do líquido.

Tal como para os dois métodos anteriores não é possível distinguir espécies moleculares em misturas de gases.

Os custos deste método não são muito elevados, apenas é necessário o capilar e o líquido marcador. No caso de se querer fazer o ensaio a vácuo também se torna necessária uma bomba de vácuo primária.

### **2.4 Métodos por espectrometria de massa**

Nos métodos de espectrometria de massa o caudal é determinado pela corrente iónica obtida no espectrómetro para o gás desejado.

Os espectrómetros de massa de fase gasosa funcionam em vácuo, e a corrente que este mede para cada massa é proporcional à pressão parcial dessa espécie na câmara de vácuo. No caso de se ter um caudal a entrar na câmara do espectrómetro, se esta tiver uma velocidade de bombeamento constante, então a pressão parcial do gás desse caudal é proporcional ao próprio caudal, havendo assim uma relação directa entre caudal e corrente no espectrómetro.

Contudo, apenas conhecendo a constante de proporcionalidade entre corrente e caudal é que é possível determinar o caudal. Por esse motivo os ensaios realizados por espectrometria de massa são sempre comparativos, ou seja, a cada ensaio a constante de proporcionalidade é dada pela corrente produzida por um caudal conhecido. Isto é um mal necessário visto a constante de proporcionalidade não ser reprodutível.



Apesar disso, este método não apresenta as desvantagens dos outros, tendo uma mais-valia, que é a distinção entre as espécies moleculares numa mistura de gases, tendo-se directamente informação sobre a selectividade da passagem dos gases pelo elemento permeável ou pela condutância.

Este método é virtualmente ilimitado relativamente ao caudal, podendo-se determinar um caudal tão pequeno quanto se queira. A única limitação está na sensibilidade do espectrómetro de massa, que ainda assim pode ser aumentada utilizando a técnica de acumulação vazamento (3), que consiste basicamente em deixar que o caudal se acumule por algum tempo num volume antes de o libertar para a câmara do espectrómetro de massa.

Além de apresentar uma maior gama de medição que os restantes métodos, apresenta também o custo mais elevado. Para realizar este método além de ser necessário um sistema de alto vácuo, ainda é necessário um espectrómetro de massa.

Na Tabela 2.1 tem-se uma comparação relativa deste método com os apresentados nos pontos anteriores.

**Tabela 2.1 - Comparação dos métodos de medição de microfluxos.**

	Método gravimétrico	Variação de pressão	Variação de volume	Espectrometria de massa
Gama de medição	+	+++	++	++++
Medida directa ou comparativa	Directo	Directo	Directo	Comparativo
Distinção entre espécies gasosas	Não	Não	Não	Sim
Custos	+	++	+	+++

### 3 Espectrometria de massa modulada

Aplica-se o termo modulação à espectrometria no caso em que o sinal é tratado de alguma forma, ou seja, a corrente resultante do espectrómetro não é proporcional à quantidade de gás que se encontra na câmara de ensaios.

Nos ensaios a realizar com o LiMMA (*Lock-in modulated mass analyzer*) pretende-se medir apenas a quantidade de gás que entra na câmara. Para gases como hélio, pode-se assumir, com erro muito pequeno, que todo o hélio que se encontra na câmara corresponde ao que entrou no ensaio. Mas para gases como azoto e oxigénio, muito abundantes no ar atmosférico, já o mesmo não é válido, sendo portanto necessário subtrair o sinal de fundo<sup>4</sup>. Também há necessidade de subtrair o sinal de fundo em gases pouco abundantes na atmosfera caso se esteja a fazer vários ensaios seguidos com o mesmo gás. Neste caso tem-se efeito de memória, isto é, o gás que ficou do ensaio anterior passa a aparecer nos resultados do ensaio seguinte como sinal de fundo.

Muitos espectrómetros de massa fazem o que se pode referir como subtracção estática, isto é, o sinal do gás dentro da câmara é medido no início do ensaio e é este valor que se subtrai aos valores obtidos durante todo o ensaio.

Para ensaios de curta duração esta subtracção não apresenta grandes problemas, mas quando o ensaio é de longa duração esta já pode levar a alguns erros de medição. Isto porque o sinal de fundo de um gás não se mantém constante num sistema de vácuo. Tanto o bombeamento da câmara, como a degasificação das suas paredes e borrachas de vedação, fazem com que num longo período de tempo se altere a quantidade de um dado gás na câmara de ensaios.

A forma de corrigir este problema é fazendo o que se chama subtracção dinâmica, ou seja, o sinal de entrada é subtraído do sinal de fundo de forma contínua, medindo-se alternadamente um e outro.

Medir o sinal de fundo numa câmara em que entra gás, implica que a sua entrada não se pode dar de forma contínua. É necessário deixar entrar uma certa quantidade, que será

---

<sup>4</sup> Sinal de fundo – É o sinal produzido pelo gás residual que se encontra na câmara de ensaios.

medida no espectrómetro de massa, e depois deixar que esta seja evacuada para medir o sinal de fundo. Ou seja, é necessário modular a entrada de gás. Assim a corrente medida pelo espectrómetro de massa será algo parecido com uma onda quadrada, na qual o sinal mais baixo corresponderá ao sinal de fundo e o sinal mais alto ao gás a entrar na câmara.

Assim sendo tem-se a medição dos dois sinais alternadamente, mas ainda é necessário ter algo que calcule a sua diferença, dando-a por resultado continuamente. Uma forma simples de o executar é com o auxílio de um amplificador *Lock-in*. Este aparelho executa exactamente a função pretendida, se lhe for fornecida a frequência do sinal variação entre os dois estados (entrada de gás / sinal de fundo).

#### 3.1 Espectrómetro de massa do tipo quadrupolo

Um espectrómetro de massa de fase gasosa é normalmente constituído por um ionizador, um analisador e detector. O ionizador corresponde à parte do espectrómetro que transforma moléculas neutras em partículas carregadas, normalmente positivas. Tal é necessário para que o analisador consiga cumprir a sua função, a de separar as espécies atómicas e moleculares pela sua massa. O detector não é mais do que a parte responsável pela contagem do número de partículas de uma certa espécie, o que normalmente ocorre por medição da corrente criada pelos iões de cada massa separadamente.

Existem vários tipos de espectrómetros de massa, cuja diferença essencial está no analisador. Os tipos principais de analisador usam ou campos eléctricos e magnéticos estáticos, ou campos eléctricos variáveis, ou os de tempo de voo.

Num analisador de tempo de voo todas as espécies moleculares são aceleradas com a mesma energia cinética, e por terem massas diferentes percorrerão um determinado percurso com velocidades diferentes, atingindo desta forma o detector em instantes de tempo diferentes. Nestes, a fonte de electrões tem de ser pulsada, para garantir que todas as espécies são aceleradas no mesmo intervalo de tempo.

Os analisadores de campos eléctricos e magnéticos usam o facto de uma partícula carregada que passa num campo magnético perpendicular à sua velocidade inicial descrever uma trajectória circular cujo raio depende, entre outras coisas, da sua massa e carga. Portanto escolhendo a tensão de aceleração das partículas e/ou a intensidade do campo

magnético, faz-se com que apenas partículas de uma certa razão massa-carga atinjam o detector.

O analisador de campo eléctrico variável mais comum foi o usado na realização experimental deste trabalho, o quadrupolo.

Num quadrupolo os iões são forçados a atravessar longitudinalmente o centro de uma zona composta por quatro cilindros carregados (quatro pólos), que em secção ocupam os vértices de um quadrado, como se pode observar na Figura 3.1. A tensão nestes cilindros é a mesma em cilindros opostos, e é simétrica aos outros dois cilindros, sendo constituída por uma componente contínua e uma componente alternada. Enquanto um par de cilindros tem uma tensão  $U + V \cos(\omega t)$ , o outro par tem uma tensão  $-U - V \cos(\omega t)$ , correspondendo  $U$  à componente contínua e o restante à alternada.

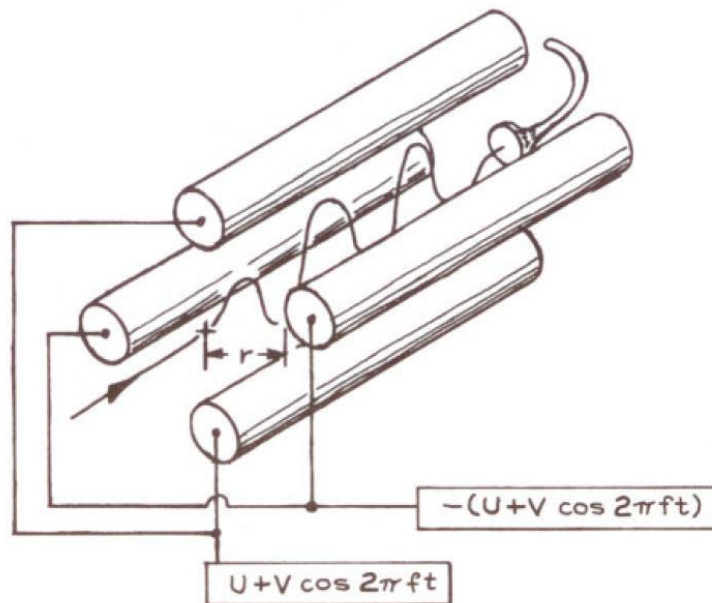


Figura 3.1 - Esquema de um filtro de massa quadrupolar (4).

Tendo-se uma razão  $U/V \cong 0,17$ , uma partícula carregada, a percorrer o campo eléctrico criado desta forma, entra numa trajetória oscilatória que apenas é estável, atingindo o detector, se a partícula tiver uma certa razão massa-carga; todas as outras terão uma amplitude de oscilação crescente acabando por colidir com os cilindros. A massa que atinge o detector depende da amplitude da componente alterna da tensão ( $V$ ), da frequência de oscilação do campo ( $f = \omega/2\pi$ ), e da distância ( $r$ ), em secção, dos pólos ao centro, da seguinte forma (4):

$$m = 0,14 \frac{V}{r^2 f^2} u^5$$

Onde  $V$  está em Volt,  $r$  em centímetros e  $f$  em mega-Hertz.

Assim consegue-se seleccionar as massas por variar um ou mais parâmetros do quadrupolo. Normalmente o varrimento de massas é feito variando as tensões  $U$  e  $V$ , mantendo a sua relação constante e também a frequência de oscilação constante. Mais raramente se varia a frequência mantendo constante a tensão.

O QMS<sup>6</sup> usado neste trabalho foi um do modelo QMG 421 I, da marca Balzers. Este é composto pelo espectrómetro de massa (QMA 125), amplificador (EP 112), electrónica (QME 125/2), unidade de controlo (QMI 421) e programa computacional de controlo e aquisição de dados.

Este quadrupolo precisa de uma pressão inferior a  $10^{-4}$  mbar para funcionar; o filamento do ionizador não liga a pressões superiores. A sua gama de detecção de massas varia entre 0 e 200 u. Consegue detectar uma pressão parcial mínima aproximada de  $3 \times 10^{-11}$  mbar. Em termos de corrente detectada a sua gama é entre os  $10^{-5}$  A e os  $10^{-12}$  A.

É usado em dois tipos de medição. Um é na obtenção de espectros de massa, por exemplo para análise dos gases residuais de uma câmara de vácuo. Neste modo consegue-se ter uma resolução de 32 pontos por massa quando o valor *speed*, tempo que o analisador demora a percorrer uma massa, é superior a 2 ms. O outro é o modo em função do tempo, no qual se segue os valores de uma ou mais massas ao longo do tempo. Neste, não se considera resolução de massas pois cada massa é sintonizada no seu pico; em vez do parâmetro *speed* tem-se o parâmetro *dwell*, que é o tempo de medida de cada massa para obtenção de novo valor.

Um parâmetro comum aos dois modos de medição é o *Amp* que corresponde à escolha da amplificação usada. O amplificador do espectrómetro transforma a corrente detectada num sinal de tensão de 0 a -10 V. Mas esta transformação não é linear em todas a gama de corrente; o valor -10 V corresponderá a  $10^{-5}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-9}$  ou  $10^{-11}$  A, consoante a definição escolhida, destes valores, no parâmetro *Amp*.

---

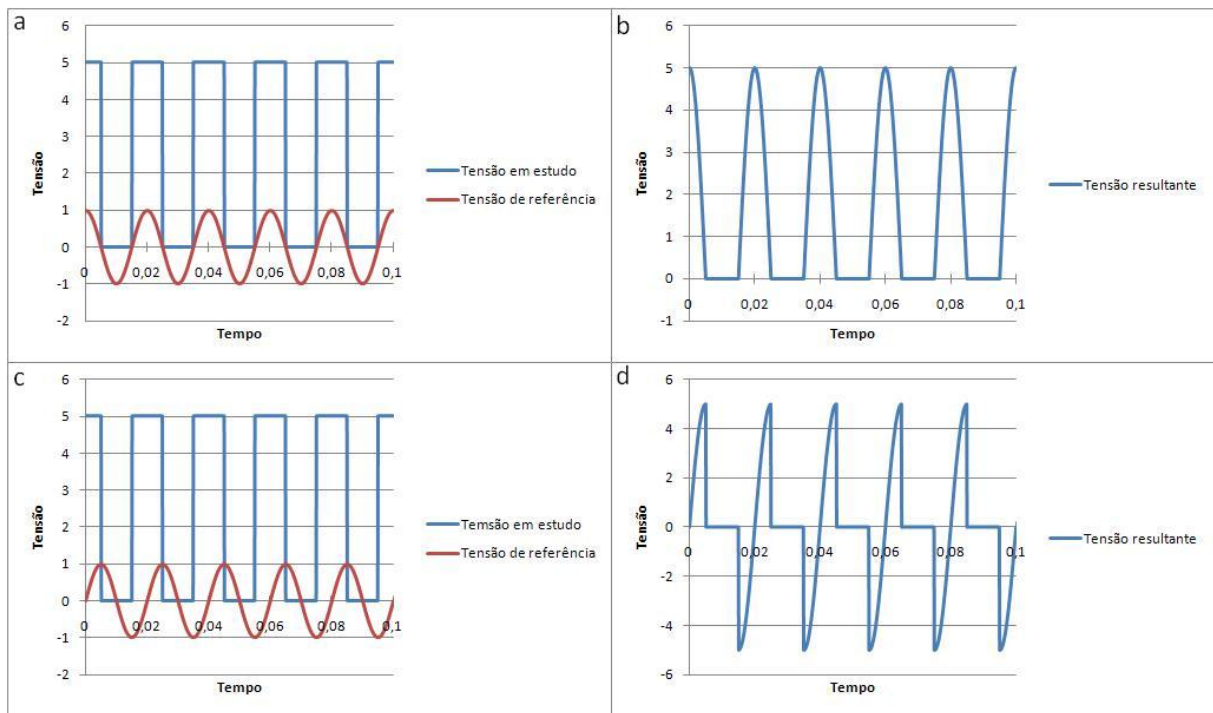
<sup>5</sup> u – Unidade de massa atómica (unified atomic mass unit).

<sup>6</sup> QMS – Espectrómetro de massa do tipo quadrupolo (quadrupole mass spectrometer), também referido apenas como quadrupolo.

### 3.2 Amplificador *Lock-in*

Um amplificador *Lock-in* é um instrumento de medida de sinais AC, cujo resultado, ou saída, é um sinal DC proporcional à amplitude do sinal de entrada. Difere de outros instrumentos de medida AC pela forma como a conversão para DC é realizada. Este usa um retificador especial chamado PSD (detector sensível à fase) que permite retificar apenas a componente AC da frequência desejada, eliminando todas as outras componentes. Assim é um instrumento muito útil para recuperar sinais que se encontrem envolvidos em imenso ruído, mesmo quando o ruído é ordens de grandeza superior ao sinal em estudo.

Este retificador especial funciona multiplicando o sinal em estudo por um sinal de referência da frequência da componente desejada, e uma relação de fase fixa. Desta forma apenas a componente do sinal em estudo que tem a mesma frequência e se encontra em fase com o sinal de referência produz um sinal cuja média é diferente de zero, ou seja um sinal montado sobre uma componente DC. As restantes componentes do sinal em estudo não produzem sinal DC. Aplicando filtros passa baixo ao sinal resultante do produto consegue-se remover as suas componentes AC, sendo o resultado a única componente DC gerada no produto. A Figura 3.2 mostra o resultado da multiplicação de um sinal lógico por um sinal sinusoidal de referência, em fase e em quadratura. Verifica-se nesta que apenas em fase se tem um sinal com uma componente DC diferente de zero.



**Figura 3.2 - Sinal lógico num *Lock-in*.** a. Sinal lógico e de referência em fase; b. Resultado da multiplicação dos sinais em fase; c. Sinal lógico e de referência em quadratura; d. Resultado da multiplicação dos sinais em quadratura.

Os amplificadores *Lock-in* podem ser tanto digitais como analógicos, havendo uma grande diferença entre ambos no PSD. Num *Lock-in* digital, como o representado no esquema da Figura 3.3-b, os sinais de entrada são logo digitalizados, recorrendo a conversores analógico para digital, e o PSD funciona exactamente como foi referido anteriormente. No caso de um *Lock-in* analógico, Figura 3.3-a, o PSD terá uma concepção e um funcionamento completamente diferentes, embora com o mesmo resultado. Normalmente o PSD neste caso é feito com um interruptor de dois estados controlado pelo sinal de referência, ou seja a saída do PSD será o sinal em estudo, quando o de referência é positivo, e será o simétrico do sinal em estudo quando a referência é negativa.

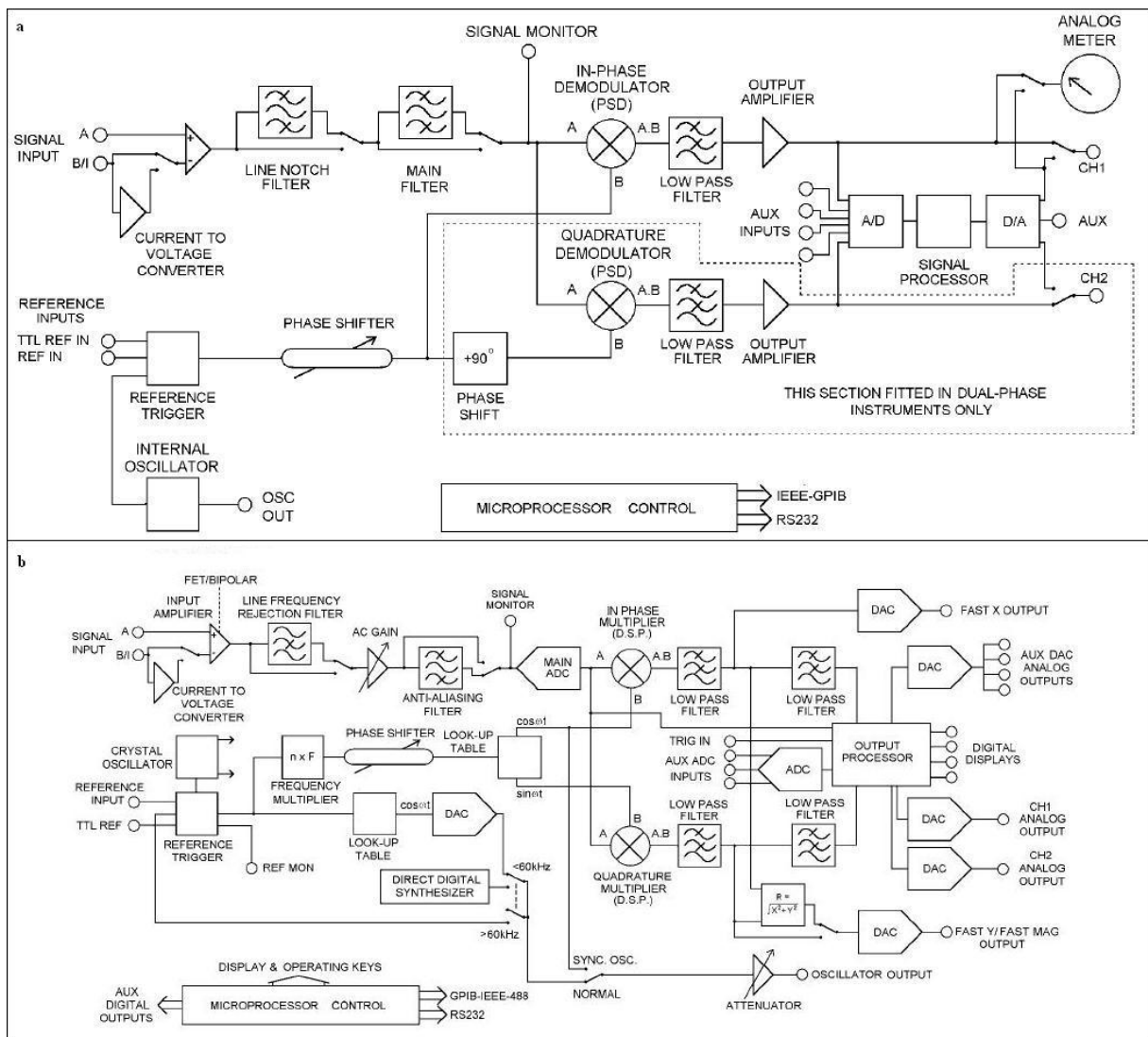


Figura 3.3 - a. Esquema de blocos de um Lock-in analógico (5); b. Esquema de blocos de um Lock-in digital (6).

Tanto o analógico como o digital possuem um *phase shifter*, cuja função é alinhar a fase do sinal de referência com a do sinal em estudo. Quando em fase o sinal resultante corresponde a um máximo, e é esse sinal que interessa recuperar. Contudo pode dar-se o caso de o sinal em estudo não ter uma fase fixa no decorrer de um ensaio. Nestes casos é conveniente obter um sinal que não dependa desta. Desta forma, ambos os *Lock-in* apresentam por norma dois PSD, um a fazer a multiplicação para a fase determinada, e o outro a fazer a mesma multiplicação mas para o sinal de referência transladado de  $90^\circ$ . Matematicamente, a raiz quadrada da soma dos quadrados dos resultados destes dois sinais resultantes corresponde ao sinal obtido apenas por um PSD quando a fase se encontra completamente acertada; este valor corresponde à chamada magnitude do sinal. Para um



*Lock-in* digital este cálculo é fácil de realizar. No caso do *Lock-in* analógico é necessário fazer a digitalização dos sinais de saída dos dois PSD para se chegar a este resultado.

O *Lock-in* utilizado na implementação deste sistema foi um digital da *Signal Recovery*, modelo 7265. O sinal de entrada deste pode ser tanto de tensão como corrente, sendo usado o modo corrente. A corrente é convertida em tensão e amplificada, o ganho do amplificador é controlável e pode variar de 0 a 90 dB, em intervalos de 10 dB. A sensibilidade do *Lock-in* em modo corrente varia de 2 fA a 1  $\mu$ A, numa sequência 1-2-5. Esta sensibilidade é a sensibilidade de máximo de escala, isto é, nas saídas analógicas do *Lock-in* (de 0 a 10 V) o máximo da saída corresponde ao valor da sensibilidade. Os sinais à saída são passados por filtros passa-baixo. Destes pode-se controlar o decaimento dos filtros e a constante de tempo dos filtros. O decaimento varia de 6 dB a 24 dB, em intervalos de 6 dB. A constante de tempo pode variar entre 5 ms e 100 ks, numa sequência 1-2-5.

## 4 Modulação do caudal de entrada de gás

Como foi referido no capítulo anterior é necessário modular o caudal de gás que entra na câmara. Soares Franco et al. (7) fez vibrar uma palheta metálica em frente à entrada do gás que se pretende analisar, fazendo assim com que o gás apenas entre na câmara de vácuo de forma alternada. Cátia Santos, no seu relatório da disciplina de Projecto & Estágio do curso de Engenharia Física da FCT, UNL (8), tenta uma aproximação semelhante para a modulação, mas sem obter resultados aceitáveis. Acabou por criar um *chopper* mecânico, um motor ligado a um disco com algumas aberturas; a rotação deste em frente à entrada do gás permite a sua entrada alternada na câmara de vácuo.

O modelo adoptado para a criação deste sistema foi baseado neste último, consistindo num motor a fazer girar um disco com aberturas (Figura 4.1). É na ligação deste disco à entrada de gás e ao quadrupolo que este sistema difere do feito por Cátia Santos. Foram experimentadas duas soluções, visto a primeira ter revelado alguns problemas.

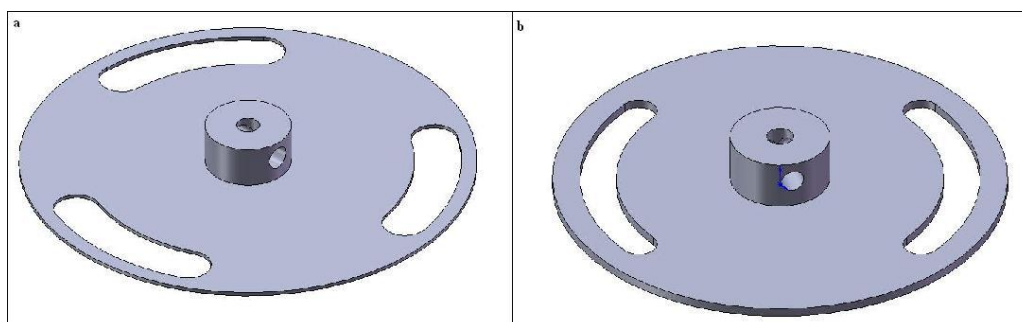


Figura 4.1 - Discos usados para a modulação do gás. a. Disco da primeira montagem; b. Disco da segunda montagem.

### 4.1 Ligação *Chopper* – QMS

Na primeira solução experimentada, representada na Figura 4.2, o suporte do motor fazia com que a entrada de gás ficasse alinhada com o quadrupolo, envolvendo por completo o seu ionizador. O gás a analisar vinha do exterior da câmara num tubo de teflon que se ligava ao suporte, fazendo assim com que não se misturasse com o gás residual, excepto à chegada ao quadrupolo.

## 4 Modulação do caudal de entrada de gás

O motor usado nesta solução era um motor DC de 12 V. As peças de suporte do motor e ligação ao quadrupolo eram de alumínio e o disco de aço inox. Era usado um fotoacoplador, do tipo HOA2001 da Honeywell, para leitura da frequência de rotação do disco, ou seja, para ter o sinal de referência para o *Lock-in*. O fotoacoplador tem um LED a apontar para um fotodetector; quando a luz do led o atinge o sinal resultante é de 5 volts, 1 lógico, quando não há luz a atingir o fotodetector o sinal é 0 volts, ou 0 lógico. Alinhando o dispositivo com os orifícios do disco o resultado é uma onda quadrada da mesma frequência fundamental que o sinal de interesse.

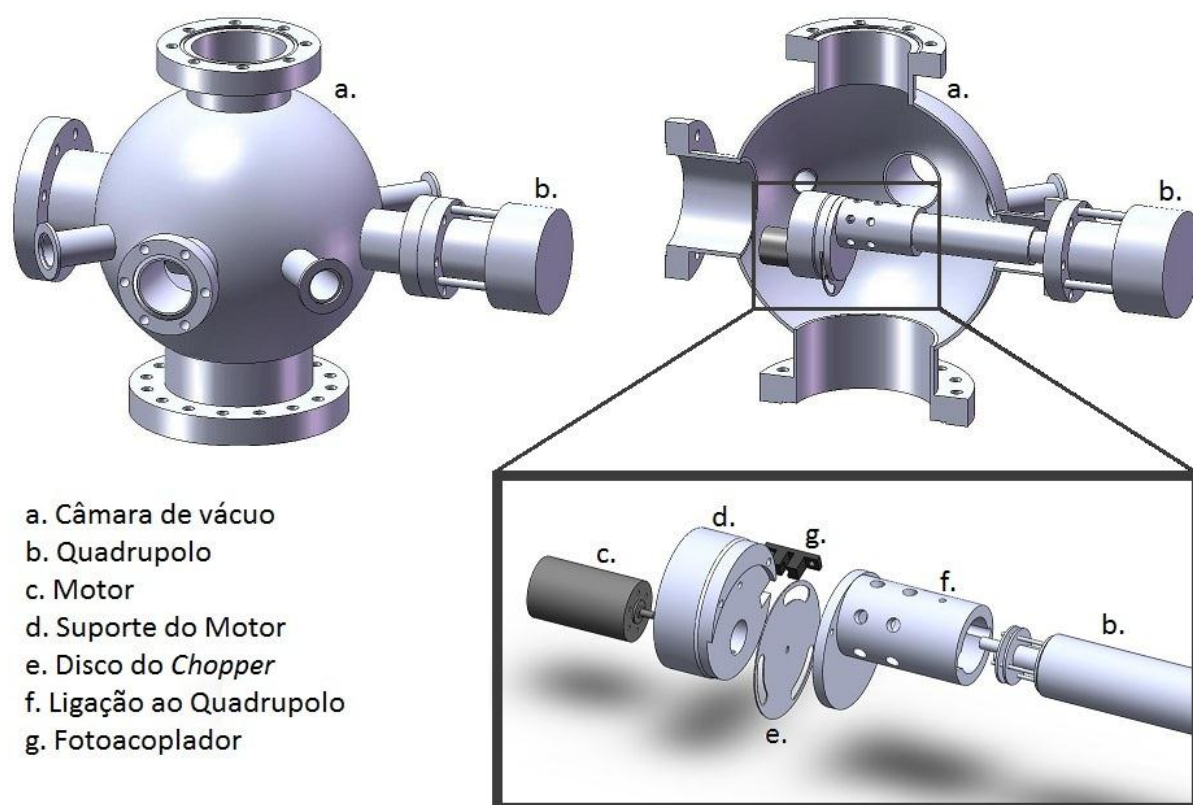


Figura 4.2 - Esquema da primeira montagem.

Esta primeira solução, como se referiu, teve alguns problemas. O primeiro era a pressão a que se encontrava o ionizador do quadrupolo, que por estar envolvido teria uma pressão superior à câmara, activando por vezes um sistema de segurança que desligava o filamento, impedindo ou parando as medições. A baixa condutância no ionizador criada pelo suporte também podia estar a criar erros de medida, impedindo a evacuação imediata do gás de entrada, tornando impossível distingui-lo do gás residual. Este foi resolvido criando orifícios na parte do suporte que envolve o quadrupolo, aumentando assim a sua condutância, fazendo diminuir a pressão criada pela entrada de gás.

O segundo problema ocorreu a nível do motor. Foram experimentados três motores diferentes tendo falhado todos. Verificou-se que devido a sobreaquecimento do motor, se deu um desgaste das escovas, acabando por “gripar” o motor por completo.

A principal forma de arrefecimentos de um simples motor DC é por convecção do ar circundante, e apenas pequena parte se dá por condução às peças que o envolvem. Ora, em vácuo não há convecção, logo o arrefecimento só ocorre por condução térmica. Mas no design criado a condução possível seria para o seu suporte e subsequentemente para o quadrupolo. O problema está que o próprio quadrupolo cria um aquecimento grande no suporte, devido à radiação do filamento do seu ionizador, o que não só impede o arrefecimento do motor, como aumenta ainda mais a sua temperatura.

Um terceiro problema surgiu do facto de se ter mostrado necessário abrir várias vezes a câmara de vácuo e retirar a montagem. Esta apenas conseguia ser introduzida na câmara através da flange inferior CF100, que é usada para ligar ao sistema de bombeamento. Acabava por ser necessário desmontar a própria câmara sempre que se queria verificar ou alterar alguma coisa na montagem do *chopper*, o que não é eficiente.

Tentando evitar os problemas observados na primeira montagem redesenhou-se por completo o *chopper*. O primeiro aspecto que se teve em conta era o de criar um suporte mais pequeno que pudesse entrar por uma flange CF63 directamente oposta à flange onde o quadrupolo está montado. O segundo aspecto foi não ligar o suporte directamente ao quadrupolo, conseguindo-se assim evitar problemas de excesso de pressão, facilitando o bombeamento do gás circundante, e evitar o sobreaquecimento do motor.

O novo design criado, representado na Figura 4.3, tem todas as peças feitas em alumínio, garantindo uma boa condução térmica para a dissipação de calor do motor. O suporte do motor é bastante semelhante ao anterior. Tem de novo uma “tampa” que é usada para evitar a chegada de gás ao quadrupolo quando o *chopper* está a obstruir o orifício de entrada de gás. Com esta peça, o pouco gás que passa pelo orifício e se vê obstruído pelo disco terá por caminho óptimo sair para trás, ou seja, em direcção ao motor. Manteve-se o mesmo fotoacoplador para leitura da frequência de rotação do disco. Este passou a ter apenas dois orifícios em vez de três.

Tanto para o sinal de referência, como para a passagem do gás em estudo é conveniente que ambos os sinais, *on* e *off*, sejam muito superiores em tempo aos sinais de

transição. Ou seja, é conveniente que o intervalo de tempo em que o gás passa ou é impedido pelo *chopper* seja muito superior ao intervalo em que o disco se encontra em transição entre estes dois estados. Assim sendo, quantos menos orifícios maiores serão as zonas com e sem orifício, tornando os tempos de transição relativamente mais rápidos.

Neste design o gás chega ao suporte através de um tubo de aço inox aparafusado no próprio suporte. Este tubo é também responsável por segurar todo o suporte, alinhando o orifício de entrada de gás com o ionizador do quadrupolo.

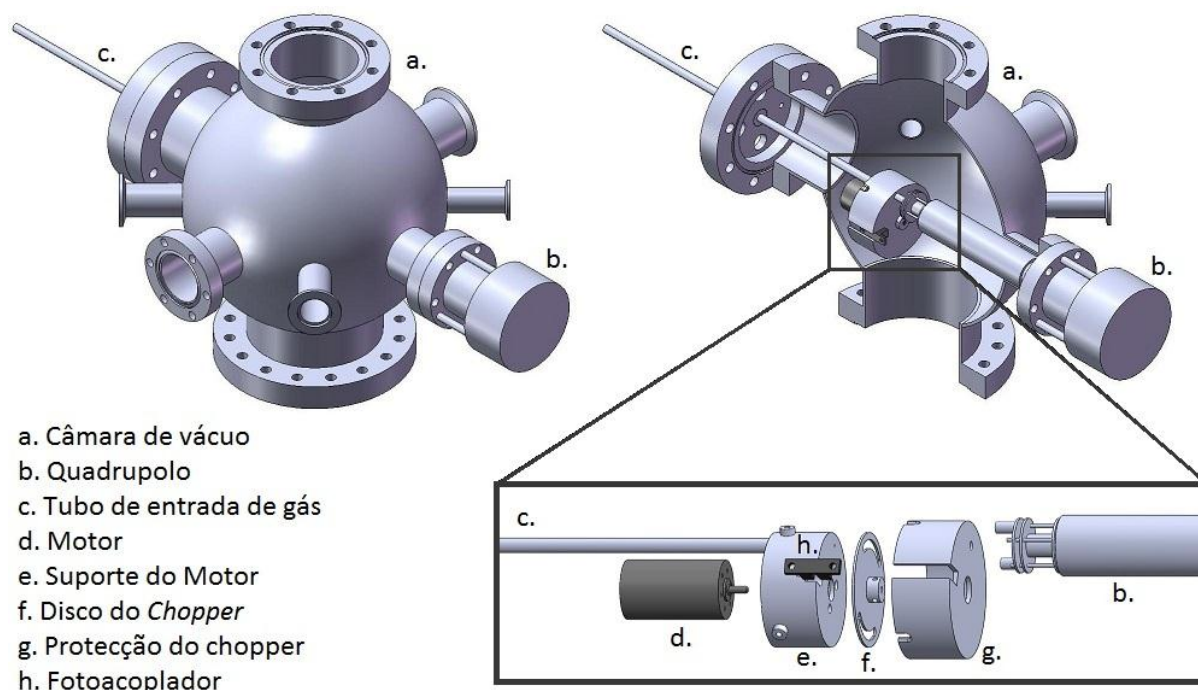


Figura 4.3 - Esquema da segunda montagem.

O motor usado no novo design ainda foi um motor DC, idêntico ao último experimentado na montagem anterior que, apesar de ter aguentado muito mais tempo, tendo permitido fazer várias medições, acabou também por falhar. Quando foi criada a segunda montagem já se sabia que seria melhor ter um motor próprio para vácuo na realização da montagem, mas devido ao seu elevado custo e, ainda não se sabendo se com a solução adoptada se conseguia obter os resultados previstos, preferiu-se experimentar com um motor DC novamente.

O vácuo é considerado um ambiente extremo para motores, não só por motivos de arrefecimento deficiente como por motivos de evaporação da sua lubrificação, por se encontrar a uma pressão inferior à tensão vapor desta. Assim, há poucas empresas a criar

motores desenhados para funcionar em vácuo. Os que se encontram directamente no mercado são do tipo *stepper motors*, e vêm com um controlador próprio, custando o conjunto, motor mais controlador, por volta de três mil euros.

### 4.2 Ligação QMS – *Lock-in*

O *Lock-in* tem de receber dois sinais, o que se pretende estudar e um de referência da frequência que se pretende estudar. O sinal de referência é obtido pelo fotoacoplador, como já foi referido, o sinal em estudo é a corrente iónica colectada no quadrupolo.

O quadrupolo tem por colector uma gaiola da Faraday. Esta envia a corrente colectada a um amplificador que o transforma numa tensão de 0V a -10V, para várias gamas de corrente. Este sinal é então ligado à electrónica do quadrupolo que o traduz em termos de corrente, sendo o seu valor observável através de um programa de aquisição de dados do quadrupolo.

O próprio *Lock-in* apresenta, para os seus diversos sinais, saídas analógicas de 10V para cada sensibilidade. Por outro lado, também aceita entradas de corrente. Assim basta substituir o amplificador próprio do quadrupolo pelo *Lock-in*, escolhendo como saída deste o simétrico da magnitude. Uma vez que a fase nestes ensaios não é constante, mostra-se necessário medir a magnitude para os resultados não serem dependentes do acerto da fase. Por outro lado a magnitude é um valor sempre positivo, e a electrónica do quadrupolo espera valores negativos, sendo necessário, então, fornecer-lhe o simétrico da magnitude.

A ligação do quadrupolo ao *Lock-in* é feita pelo cabo que normalmente liga o quadrupolo ao seu amplificador. Assim o *Lock-in* recebe directamente a corrente colectada pela gaiola de Faraday do quadrupolo. Para ligar o sinal de saída do *Lock-in* à electrónica do quadrupolo foi necessário identificar qual das ligações do amplificador do quadrupolo leva o sinal de tensão à sua electrónica. Interrompendo esta ligação foi possível ligar o sinal de saída do *Lock-in* à electrónica do quadrupolo. Esta interrupção do circuito do amplificador do espectrómetro de massa foi feita de tal forma a que seja possível voltar ao estado original do circuito através de uma união.

Com as ligações assim estabelecidas verifica-se que o valor de corrente indicado pelo programa de aquisição do quadrupolo pode não ser o correcto. O valor real da corrente será

o dado pelo *Lock-in*. Para obter este a partir do valor apresentado pelo programa de aquisição do quadrupolo usa-se a seguinte relação:

$$I_{Li} = \frac{Sens}{Amp} \cdot I_{QMS}$$

Onde  $I_{Li}$  é a corrente real, dada pelo *Lock-in*,  $I_{QMS}$  é a corrente que o programa de aquisição do quadrupolo apresenta, *Sens* é o valor da sensibilidade do *Lock-in* e *Amp* é a amplitude escolhida no programa de aquisição do quadrupolo.

## 5 Avaliação do LiMMA

A primeira questão a verificar neste sistema é se este funciona como previsto. Isto é, se consegue distinguir gás que entra pelo *chopper* do restante gás que se encontra na câmara. Para tal ligaram-se duas válvulas ao sistema; uma para controlar a entrada de gás pelo *chopper* e outra para controlar a entrada de gás directamente à câmara.

A pressão base do sistema encontra-se normalmente na gama dos  $10^{-7}$  mbar. A esta pressão ( $5,4 \times 10^{-7}$  mbar), sem permitir a entrada de gás por qualquer válvula, verificou-se que nos espectros de massa obtidos não se revelava a presença de qualquer massa (Figura 5.1-a).

Abrindo a válvula directa à câmara, aumentou-se a pressão para  $1,5 \times 10^{-5}$  mbar. O resultado obtido (Figura 5.1-b) é semelhante ao anterior; não se verifica a presença de qualquer massa na câmara.

Ambos estes resultados estão de acordo com o funcionamento esperado do LiMMA: que não se verifique a presença de qualquer massa que não seja de um gás a entrar pelo *chopper*.

Mantendo a válvula directa à câmara aberta e abriu-se a válvula do *chopper* até se atingir uma pressão de  $3,2 \times 10^{-5}$  mbar. O espectro de massa obtido (Figura 5.1-c) revela a presença dos gases do ar atmosférico.

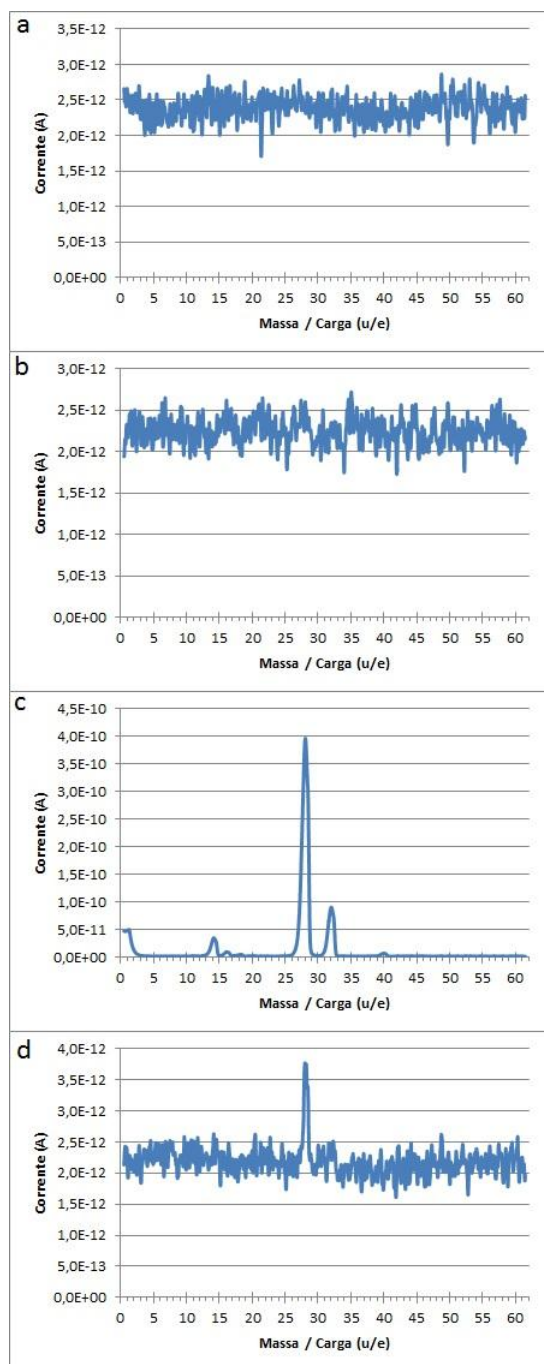


Figura 5.1 - Resultados dos testes de avaliação iniciais do LiMMA.



Este resultado mostra que o LiMMA consegue detectar gás e, pelos resultados anteriores, detecta apenas o gás que entra pelo *chopper*.

Contudo, para se verificar que o resultado é mesmo independente do gás que entra directo à câmara fez-se um novo ensaio. Começando com a câmara a uma pressão base de  $4,4 \times 10^{-7}$  mbar, abriu-se a válvula do *chopper* até que a pressão na câmara subisse para  $6,9 \times 10^{-7}$  mbar, e de seguida abriu-se a válvula da câmara, estabilizando a pressão pelos  $3,3 \times 10^{-5}$  mbar. Obteve-se um espectro de massa (Figura 5.1-d) onde apenas se verifica o pico do azoto molecular, o gás mais abundante no ar atmosférico. Mas, apesar de não terem sido detectadas mais espécies, o  $N_2$  encontra-se duas ordens de grandeza abaixo do pico obtido na Figura 5.1-c. Este resultado revela que a entrada de gás directa à câmara não tem qualquer influência nos valores resultantes do LiMMA, este detecta apenas o que entra pelo *chopper*.

Sabendo que o LiMMA funciona, mostra-se, então, necessário saber os limites de funcionamento, sendo fundamental fazer uma caracterização do aparelho.

Da primeira avaliação notou-se de imediato que o sinal nunca é nulo, existe sempre um ruído de fundo em torno de um sinal de base. Esta é a primeira caracterização a ser feita, quantificar o ruído e perceber como este varia com os vários parâmetros de medida, tanto do quadrupolo, como do *Lock-in*.

Determinada a configuração dos parâmetros<sup>7</sup> a utilizar nas medidas realizou-se um teste de caracterização de detectores de fugas por espectrometria de massa, a determinação do sinal mínimo detectável. Este está descrito na norma NP EN 1518:2000 (9).

A caracterização de um detector de fugas por espectrometria de massa é fundamental nos casos em que se pretende usar o detector para calibração de fugas por comparação. Uma vez que as medidas efectuadas aos caudais devem ser sempre realizadas por comparação, mostrou-se necessário verificar alguns factores que são considerados fontes de incerteza no caso das calibrações, como a linearidade do espectrómetro, a repetibilidade e reprodutibilidade das medidas.

---

<sup>7</sup> *Lock-in* com ganho AC de 20 dB, decaimento dos filtros de 24 db/oct e constante de tempo dos dos filtros de 200 ms; Programa de aquisição do quadrupolo com o parâmetro *Speed* ou *Dwell* 2 s e *Amp* de  $10^{-7}$  A; *Chopper* com uma frequência entre 160 e 170 Hz.

Na realização dos testes verificou-se algo que já seria esperado, existe uma translação das massas, quando se observa um espectro completo, isto é, por exemplo, o pico do azoto (massa 28) aparece no espectro de massa na posição da massa 29 ou 30. Esta translação é provocada pelas diferenças de tempos de resposta do *Lock-in* em relação à electrónica do espectrómetro. No caso em que se usa o espectrómetro no modo de seguir apenas uma massa no tempo, isto não representa um problema. Mas quando se segue mais que uma massa no tempo, verifica-se que a informação das massas se começa a sobrepor, isto é, se por exemplo se estiver a seguir as massas do azoto e do oxigénio (massas 28 e 32, respectivamente) verifica-se que os valores apresentados de cada massa sofrem alguma contaminação do valor da outra massa. Posto de outra forma, o programa de aquisição do quadrupolo assume que está a receber informação da massa 32 quando o *Lock-in* ainda está a passar informação da massa 28, e vice-versa. Assim foi necessário verificar a dependência da sobreposição de informação das massas com os tempos de resposta do *Lock-in* e de medida do espectrómetro.

### 5.1 Avaliação do ruído de fundo

Verificou-se a presença de sinal, mesmo quando não se permite a entrada de gás pelo *chopper*. Mas uma vez que este não varia com a pressão da câmara de vácuo sabe-se dizer que este sinal corresponde a ruído de fundo. Este verifica-se em qualquer um dos dois tipos de medidas efectuadas com o espectrómetro, modo de espectro de massa ou modo contra o tempo, como pode ser verificado pela Figura 5.2.

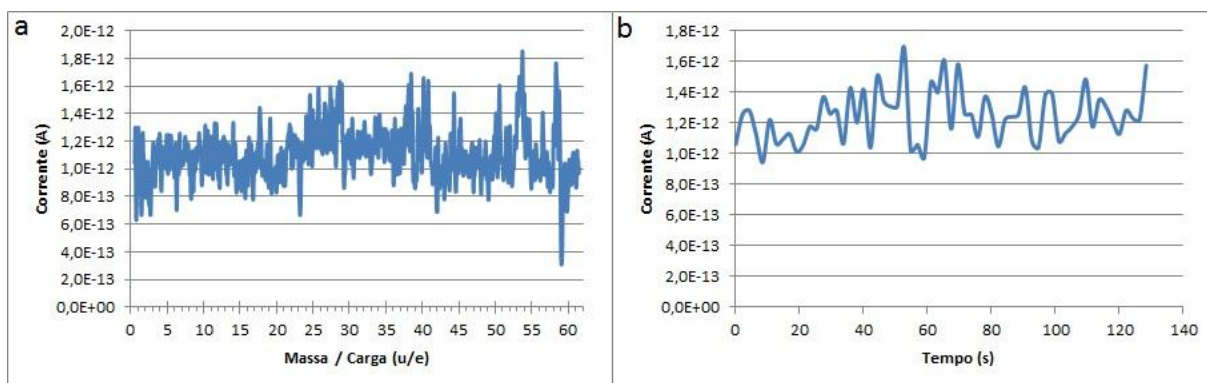


Figura 5.2 - Exemplos de ruído de fundo. a. Ruído de fundo num espectro de massa; b. Ruído de fundo seguindo a massa do azoto (28) no tempo.

Sabendo que para as medidas que se pretende efectuar com o LiMMA pode ser necessário variar vários parâmetros tanto do quadrupolo, como do *Lock-in*, é necessário perceber como estas variações alteram o ruído de fundo.

O primeiro parâmetro que se variou foi a frequência de rotação do disco. Uma vez que é possível escolher a tensão do motor, deve-se procurar uma tensão tal que a frequência do *chopper* seja diferente de 50 Hz ou 100 Hz, visto o Lock-in ter filtros de banda para estas duas frequências, de forma a eliminar ruídos criados pela tensão da rede. Por outro lado sabe-se que se quer ter bastantes passagens do *chopper* a cada medida efectuada, para aumentar a qualidade do resultado. Contudo se a frequência elevada trouxer consigo mais ruído de fundo é necessário arranjar um compromisso entre as muitas passagens e o baixo ruído.

No modo em função do tempo, a seguir a massa 28 (massa do  $N_2$ ), fez-se variar a tensão de alimentação do motor, registando-se a frequência que cada tensão provocava. A frequência medida é a do sinal de referência do *Lock-in*, ou seja, é o dobro da frequência de rotação do disco, visto este ter dois orifícios. Observando os resultados na Figura 5.3 pode-se observar que o ruído aumenta com a frequência, tanto em valor médio como em dispersão. É possível que o motor gere algum ruído electromagnético que é tanto maior quanto maior for a sua rotação, e seja este que causa este aumento de ruído de fundo nos resultados.

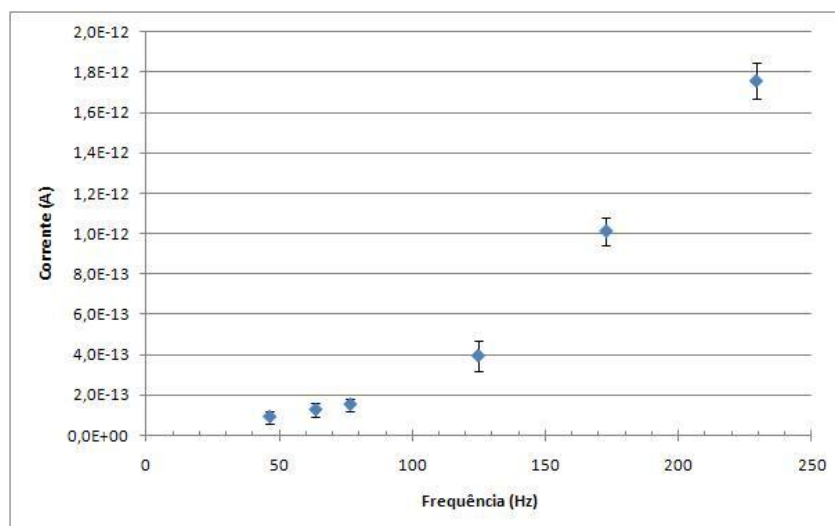


Figura 5.3 - Valores médios e desvio padrão do ruído de fundo para diferentes frequências de rotação do *chopper*.

No quadrupolo, o único parâmetro que se variou foi o tempo de medida a cada massa. No caso do modo de espectro de massa o valor *speed* corresponde ao tempo que o quadrupolo demora entre duas massas consecutivas, sabendo que passa por 64 valores de massas entre duas massas inteiras. No modo em função do tempo o valor *dwell* corresponde ao tempo que o espectrómetro se encontra a medir o sinal da massa específica, lançando um novo valor a cada ciclo (valor de *dwell*) passado.

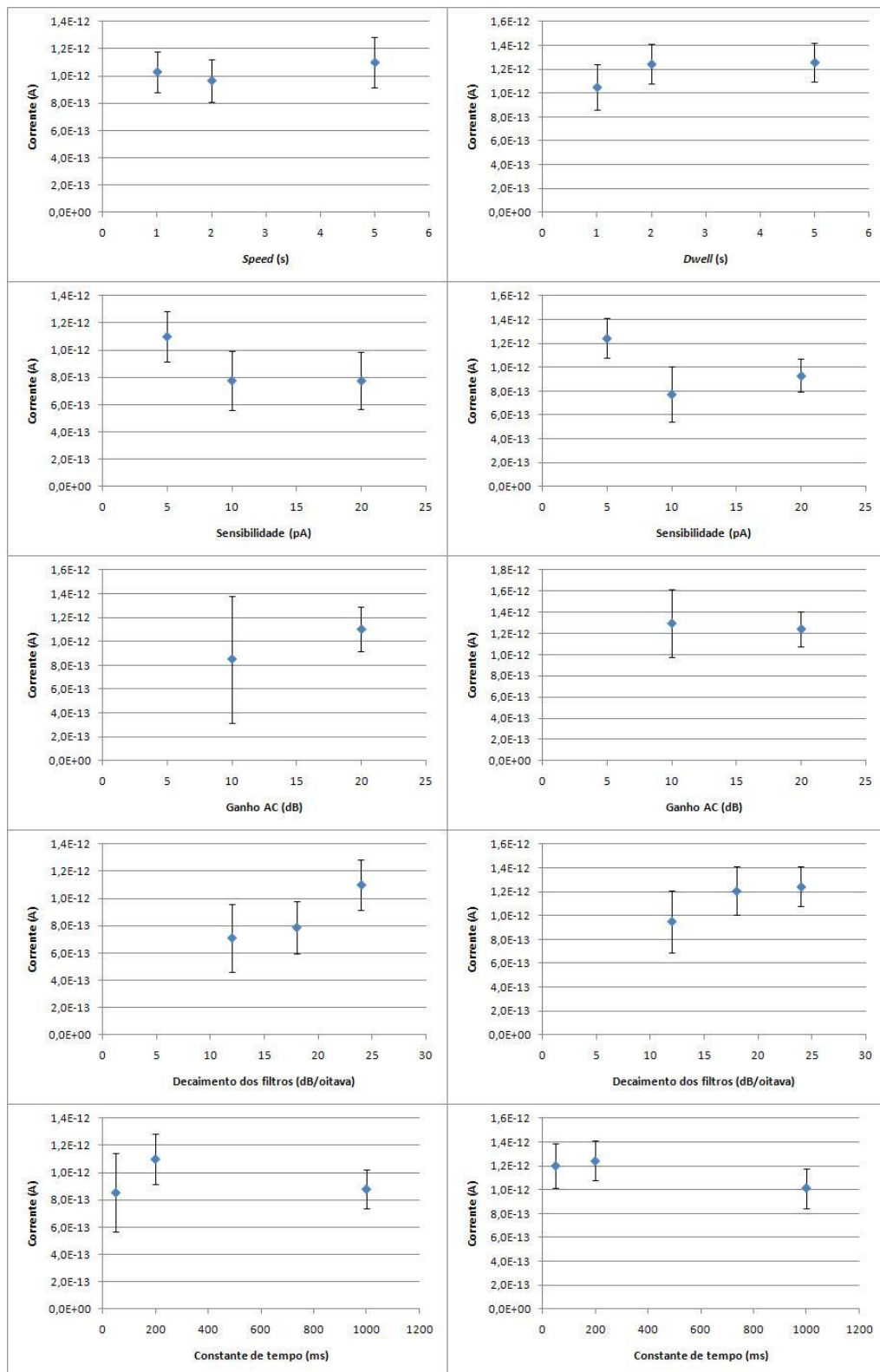
Este parâmetro, nos dois tipos de medida, é importante uma vez que se quer dar o maior tempo possível de medida de cada massa ao *Lock-in* para que este possa analisar o maior número possível de ciclos de rotação do *chopper* enquanto se mede a mesma massa.

No *Lock-in* variaram-se vários parâmetros, que foram: a sensibilidade, que é o valor máximo de corrente que este mede; o ganho AC, que é o ganho do amplificador à entrada do *Lock-in*; a constante de tempo dos filtros de saída do *Lock-in*; e o decaimento desses mesmos filtros.

Destes apenas se considera necessário alterar a sensibilidade a cada medida que se faça. Esta deverá ser ajustada consoante a pressão parcial do gás em medição. Em relação ao ganho AC e ao decaimento dos filtros considera-se que deverão ser o máximo possível. Quanto maior for o ganho à entrada, mais fácil será para o *Lock-in* processar o sinal, e quanto maior for o decaimento dos filtros, mais constante será o sinal de saída. A constante de tempo dos filtros deverá ser ajustada no mesmo sentido que os tempos de medição do *Lock-in*, é necessário que o tempo seja suficientemente elevado para cobrir bastantes rotações do *chopper*, mas não deve ser superior ao tempo de cada medida do quadrupolo, para não sobrepor informação de sinais ou massas diferentes.

Os resultados podem ser observados na Figura 5.4, onde em cada gráfico os pontos correspondem à média do ruído de fundo e as barras de erro ao seu desvio padrão. Nos resultados obtidos por espectros de massa analisou-se da massa 0,5 à massa 61,5; nos obtidos no modo em função do tempo esteve-se a medir a massa por 62 ciclos. Em todos os ensaios a frequência do *chopper* estava entre 160 e 170 Hz. Os valores dos parâmetros que não eram objecto de estudo quando se ensaiou cada parâmetro isoladamente eram para o *Lock-in*: sensibilidade a 5 pA, ganho AC a 20 dB, decaimento dos filtros 24 dB/oct, constante de tempo dos filtros a 200 ms; para o quadrupolo: *speed* ou *dwell* de 2 s.

Em relação aos tempos de medida do quadrupolo não se consegue verificar que o ruído dependa destes de alguma forma. O mesmo se pode dizer relativamente à sensibilidade, não se verificando qualquer dependência óbvia. Em termos do ganho AC, verifica-se uma menor dispersão de valores para ganhos mais elevados, o que revela que as expectativas estavam certas. O mesmo se verifica em termos do decaimento dos filtros, embora se possa considerar que há um aumento da média para valores superiores de decaimento. Contudo tal aumento não é óbvio visto nos dois tipos de saída ocorrer de forma diferente. Assim é preferível escolher o valor que apresenta menor dispersão, ou seja o valor máximo, como previsto. Em termos de constante de tempo dos filtros verifica-se que a dispersão dos valores é menor quanto maior for esta. Este resultado, embora óbvio, pois para maiores constantes de tempo, maior será a atenuação no sinal de saída, não indica nada de novo, a escolha da constante continua a ter de ser pesada com a frequência do *chopper* e o tempo de medida do quadrupolo.



**Figura 5.4 - Variação do ruído de fundo em função de vários parâmetros de *Lock-in* e do quadrupolo.**  
Os gráficos do lado esquerdo foram obtidos a partir de espectros de massa,  
os do lado direito obtidos a seguir a massa do azoto (28) em função do tempo.

Apenas por precaução fez-se ainda outro teste ao ruído, variando um parâmetro do quadrupolo. Quando este mede um espectro completo, não há quaisquer outras variações a

ter em conta, mas quando se segue apenas uma massa contra o tempo convém verificar que o ruído é independente dessa massa. Assim testou-se o ruído para a massa do hélio, do azoto e do oxigénio, verificando que não se pode considerar que exista qualquer dependência do ruído neste parâmetro, como se pode observar na Figura 5.5.

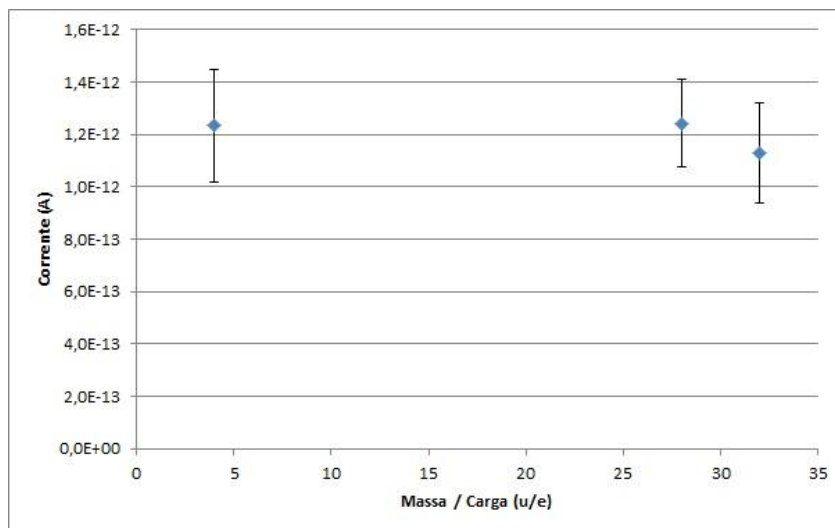


Figura 5.5 - Variação do ruído de fundo em função da massa, no modo de seguir apenas uma massa em função do tempo.

Para os ensaios que se fez posteriormente escolheu-se uma frequência entre 160 Hz e 170 Hz, o que implica que o *chopper* executa um ciclo a cada 6 ms aproximadamente. Com o fim de não limitar demasiado a constante de tempo dos filtros do Lock-in usou-se uma velocidade de medida de 2 s. O valor escolhido da constante de tempo dos filtros foi de 200 ms, este valor engloba aproximadamente 33 ciclos do *chopper*, mas ainda assim é dez vezes inferior à velocidade de medida do quadrupolo, permitindo observar variações mais bruscas que possam ocorrer no sinal.

## 5.2 Sinal mínimo detectável

O sinal mínimo detectável, como definido na norma NP EN 1518:2000 (9) não é mais do que o valor de corrente mínimo que se consegue distinguir do ruído de fundo de um detector.

Para obter este valor, a norma obriga à medição do sinal de base (ruído) do espectrómetro por 20 minutos. A partir desta consegue-se obter dois valores descritos na norma, o desvio e o ruído de fundo, para tal divide-se o registo do sinal de fundo a cada

minuto. Do registo a cada minuto traça-se a recta que melhor se adequa aos pontos, pelo método dos mínimos desvios quadrados. O declive desta recta corresponderá ao desvio por minuto. O valor considerado como desvio para os 20 minutos será o maior desvio por minuto que se observou no ensaio. Para o valor do ruído de fundo observam-se os maiores erros a cada minuto à recta obtida. O valor do ruído de fundo será o dobro da média destes 20 erros. Uma vez que este ensaio é feito em detectores de fugas, que por norma funcionam a hélio, fez-se o ensaio sintonizando o quadrupolo na massa 4.

O resultado deste ensaio pode ser observado na Figura 5.6. O valor obtido para o desvio por minuto é de  $1,1 \times 10^{-14}$  A e o valor obtido para o ruído é de  $9,1 \times 10^{-13}$  A, resultando num sinal mínimo detectável de  $9,21 \times 10^{-13}$  A.

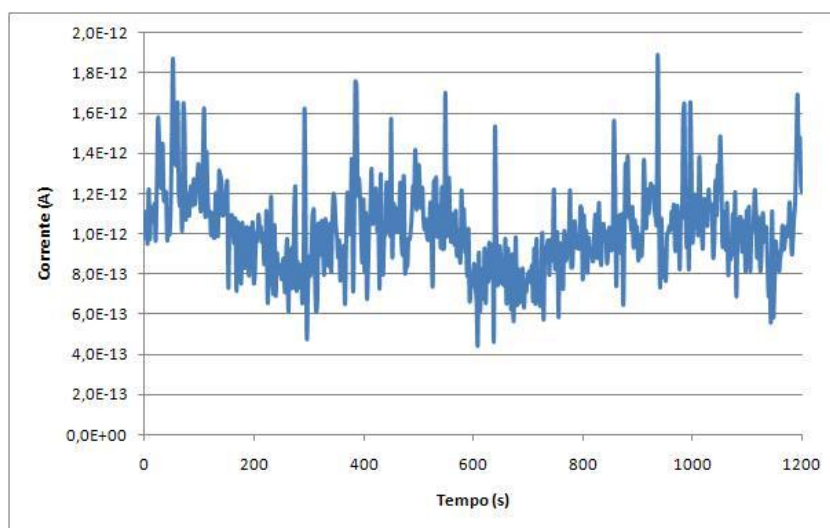


Figura 5.6 - Resultado do ensaio para determinação do sinal mínimo detectável

Ainda na determinação do sinal mínimo detectável a norma aconselha a determinação da constante de tempo do sistema, isto é o tempo que a indicação de um sinal próximo do mínimo demora a decair para 37% do seu valor, quando é removida a fonte do sinal, ou seja, quando se fecha a entrada de gás. Este ensaio para a constante de tempo serve também para determinar a sensibilidade do sistema, que é a razão entre o sinal provocado pelo caudal conhecido e o próprio caudal.

Usou-se uma fuga calibrada cujo valor à data do ensaio era de  $3,8 \times 10^{-5}$  mbar.L/s. Esta produziu um sinal médio de  $3,38 \times 10^{-12}$  A. Fechando a entrada do gás observou-se que levou aproximadamente 5,3 segundos o valor indicado diminuir para  $1,25 \times 10^{-12}$  A, sendo portanto



este valor a constante de tempo do sistema. Fazendo a razão entre o valor de corrente e de taxa de fuga obtém-se uma sensibilidade de  $8,9 \times 10^{-8}$  A/(mbar.L/s).

Conhecendo o valor da sensibilidade pode-se determinar para o sistema a taxa de fuga mínima detectável. Esta não é mais que a razão entre o sinal mínimo detectável e a sensibilidade. Obtém-se o valor aproximado de  $1 \times 10^{-5}$  mbar.L/s para a taxa de fuga mínima detectável.

Na Tabela 5.1 estão os valores de sensibilidade e taxa de fuga mínima detectável esperada para outros gases, calculados pelas probabilidades relativas de ionização desses gases (10). Note-se que o sinal mínimo detectável é o mesmo para todos os gases uma vez que este não depende do gás, mas apenas do sistema em estudo.

**Tabela 5.1 - Taxas de fuga mínimas detectáveis esperadas para vários gases.**

Gás	Probabilidade relativa de ionização	Sinal mínimo detectável (A)	Sensibilidade (A/(mbar.L/s))	Taxa de fuga mínima detectável (mbar.L/s)
He	0,15	$9,21 \times 10^{-13}$	$8,9 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	1,0	$9,21 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	1,0	$9,21 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub> O	1,0	$9,21 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^{-6}$
CO <sub>2</sub>	1,4	$9,21 \times 10^{-13}$	$8,3 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$
H <sub>2</sub>	0,44	$9,21 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-6}$
Ar	1,2	$9,21 \times 10^{-13}$	$7,1 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-6}$

### 5.3 Linearidade do sinal com o caudal de entrada

Para verificar a linearidade do sistema fez-se o equivalente a uma calibração de fugas de referência para gases pelo método A, descrito na norma EN 13192:2001, encontrando-se ambas fugas calibradas à partida. Nestas condições consegue-se verificar se existe proporcionalidade entre os valores reais das duas fugas e a corrente medida para cada uma delas.

As duas fugas usadas encontram-se ambas na gama de  $10^{-5}$  mbar.L/s, ou seja, perto da taxa de fuga mínima detectável. Seria bom ter experimentado também com taxas de fuga

superiores para se verificar a linearidade nas várias gamas, mas infelizmente o laboratório não dispõe de fugas calibradas de valores superiores.

Os resultados da calibração podem ser observados na Tabela 5.2. Os valores lidos correspondem à média dos vários ciclos de medida de cada fuga, tendo cada ciclo 60 pontos tirados durante 2 minutos. Foram calculados os valores lidos removendo e não removendo o ruído de fundo. Em condições normais de calibração este deve sempre ser removido, e verifica-se que neste caso os resultados são bastante melhores removendo-o. Contudo para valores muito superiores ao mínimo detectável o valor do ruído torna-se desprezável face aos valores de medida.

**Tabela 5.2 - Resultados da calibração das fugas calibradas de hélio.**

Fuga	VIC	MKS
Valor real (mbar.L/s)	3,80E-05	5,55E-05
Valor lido sem ruído (A)	2,81E-12	4,17E-12
Valor calculado (sem ruído) (mbar.L/s)	3,74E-05	5,64E-05
Percentagem de erro para o valor real	-1,51%	1,53%
Valor lido com ruído (A)	3,69E-12	5,05E-12
Valor calculado (com ruído) (mbar.L/s)	4,06E-05	5,2E-05
Percentagem de erro para o valor real	6,74%	-6,32%

Como esperado, os valores corrigidos do ruído apresentam muito melhores resultados, a diferença do valor de calibração difere apenas 1,5% do valor real de cada fuga. Em termos de teste à linearidade faz sentido remover o ruído de fundo, uma vez que este corresponde à ordenada na origem numa recta, enquanto a linearidade é representada apenas pelo declive, sendo esse declive que se quer que seja constante. Contudo, mesmo não corrigindo o ruído a diferença entre os valores de calibração e os reais não é mais que 7%. Tendo em conta que a incerteza normal de calibração destas fugas é da ordem dos 10%, verifica-se que

mesmo neste caso a incerteza devida à falta de linearidade estaria dentro da incerteza resultante da calibração.

#### 5.4 Repetibilidade e Reprodutibilidade das medidas

A repetibilidade (11) corresponde à diferença dos valores de medidas feitas nas mesmas condições, enquanto a reprodutibilidade (11) corresponde à diferença entre os valores de medidas feitas em condições diferentes.

A repetibilidade normalmente é tomada em conta nos cálculos de incerteza de todos os tipos de calibrações. Neste caso, como seria noutros tipos de calibração, é calculado um valor de repetibilidade para cada fuga, verificando a diferença entre os valores das várias medições feitas à mesma fuga durante a calibração.

Na calibração efectuada, apenas se fez dois ciclos de medição para cada fuga, para medir correctamente a repetibilidade é aconselhado fazer esta diferença entre mais valores. As repetibilidades obtidas foram, para a fuga VIC,  $1,9 \times 10^{-13}$  A e, para a fuga MKS,  $9,3 \times 10^{-15}$  A. Estes valores correspondem a 5,0% e a 0,2% do valor da média das leituras. Este encontra-se dentro da incerteza resultante de uma calibração. A Tabela 5.3 condensa os valores de repetibilidade obtidos.

**Tabela 5.3 - Resultados da repetibilidade do LiMMA.**

Fuga	VIC	MKS
Valor do 1º ciclo (A)	3,59E-12	5,04E-12
Valor do 2º ciclo (A)	3,78E-12	5,05E-12
Média dos valores lidos (A)	3,69E-12	5,05E-12
Repetibilidade (A)	1,86E-13	9,29E-15
Repetibilidade em percentagem da média	5,04%	0,18%

Para testar a reprodutibilidade fez-se mais um ciclo de medição das duas fugas no dia seguinte. Fazendo a diferença entre os valores deste novo ciclo e a média dos valores

anteriores obtém-se valores que chegam a 45% da média dos valores da primeira calibração. Contudo, tratando-se de uma calibração por comparação, é inútil calcular a reprodutibilidade desta forma. A comparação que deve ser feita a nível da reprodutibilidade é nos resultados finais, ou seja, a diferença entre os dois resultados de calibração. Mais uma vez toma-se os valores subtraídos do ruído de fundo para este cálculo.

Fazendo o cálculo desta forma obtém-se diferenças de  $6,2 \times 10^{-7}$  mbar.L/s para a fuga VIC e  $9,2 \times 10^{-7}$  mbar.L/s para a fuga MKS. Estes correspondem, respectivamente, a 1,64% e 1,66% dos valores reais das fugas. Estes são novamente inferiores às incertezas de calibração das fugas usadas no ensaio, podendo ser completamente justificados por estas. A Tabela 5.4 condensa os resultados obtidos para reprodutibilidade, para ambas as fugas.

**Tabela 5.4 - Resultados da reprodutibilidade do LiMMA.**

Fuga	VIC	MKS
Valor real (mbar.L/s)	3,80E-05	5,55E-05
Valor calculado (1º dia) (mbar.L/s)	3,74E-05	5,64E-05
Valor calculado (2º dia) (mbar.L/s)	3,80E-05	5,54E-05
Reprodutibilidade (mbar.L/s)	6,23E-07	9,23E-07
Repetibilidade em percentagem do valor real	1,64%	1,66%

## 5.5 Sobreposição de informação das massas

No decorrer dos ensaios considerou-se a possibilidade das constantes de tempo do *Lock-in* deturparem os valores das massas quando se segue mais de uma massa em função do tempo. Para verificar fez-se um ensaio rápido em que se deixava entrar ar na câmara, pelo *chopper*, e se seguia as massas do oxigénio (32 u) e do azoto (28 u). Verificou-se de imediato que os resultados não eram os esperados para este ensaio. Como se observa na Figura 5.7 o sinal obtido para o azoto é menos do dobro do sinal obtido para o oxigénio, quando se sabe que a quantidade de azoto no ar é aproximadamente quatro vezes superior à de oxigénio.

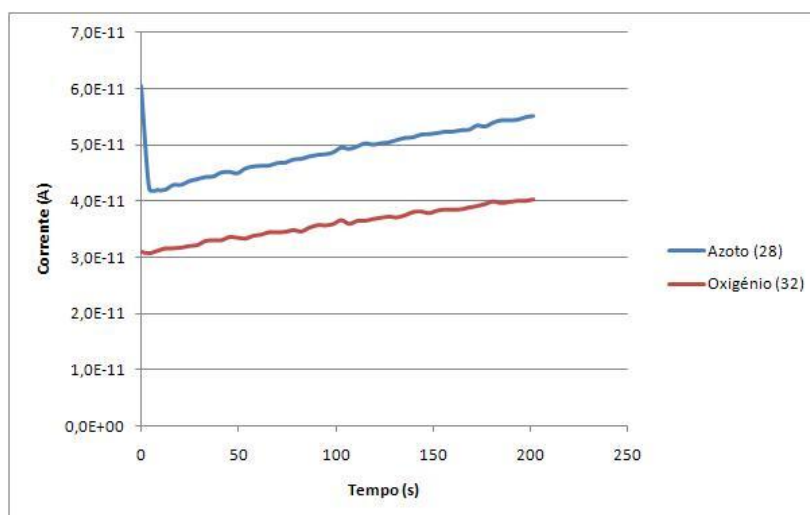
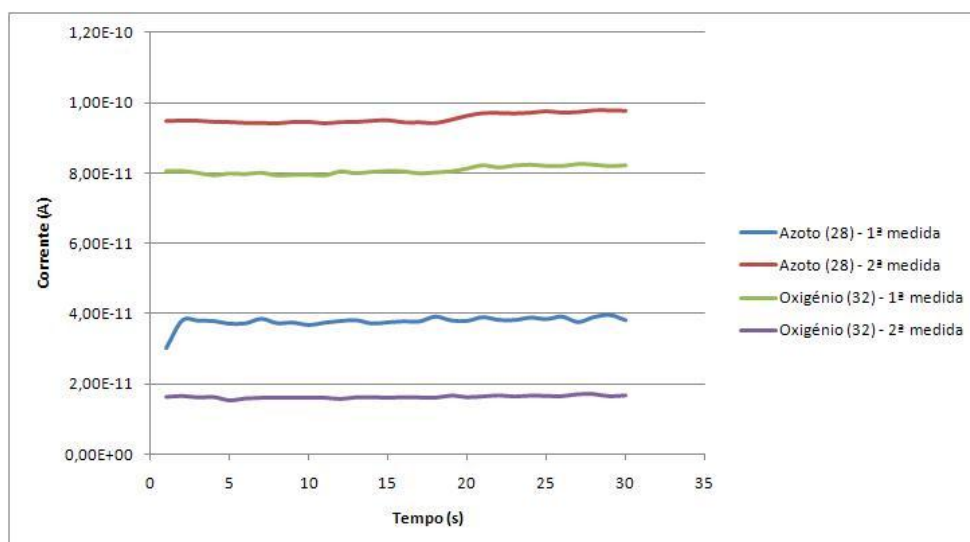


Figura 5.7 - Resultado de seguir duas massas simultaneamente, em modo massa em função do tempo.

Este fenómeno dá-se por não haver uma ligação entre o *Lock-in* e o do quadrupolo, que impede que o programa de aquisição do quadrupolo tenha informação sobre qual das massas se refere o sinal que chega do *Lock-in*. Para corrigir este problema, sem criar a tal ligação, mostra-se necessário garantir de alguma forma que se tem uma medida para cada uma das massas que só tenha informação dessa massa. A forma como isto foi realizado foi medindo duas vezes a mesma massa consecutivamente. Desta forma apenas a primeira medida de cada massa está contaminada por valores de outras massas. A segunda medida, apresentando ainda valores da medição anterior, só apresenta valores para a sua massa.

Na Figura 5.8 pode observar-se que fazendo a medição nestas circunstâncias se consegue corrigir o erro verificado anteriormente. As primeiras medidas de cada massa encontram-se trocadas, isto é, mostram mais oxigénio que azoto. Mas pelas segundas medidas verifica-se já uma relação entre as espécies mais próxima da que existe na atmosfera. Contudo, nestas os sinais obtidos mostram uma quantidade de azoto mais de quatro vezes superior à de oxigénio. Esta discrepância pode ser explicada pelo facto de, apesar de ambos gases apresentarem a mesma probabilidade relativa de ionização (10), o oxigénio apresenta uma maior probabilidade de dissociação (10), isto é, de separar os seus dois átomos. Isto implicaria que se dissociaria uma parte maior de oxigénio do que de azoto, e como apenas se estava a seguir a massa molecular de cada espécie, não se obtém a proporção certa da atmosfera.



**Figura 5.8 - Resultado de seguir duas massas, em modo massa em função do tempo, quando se repete as medições de cada massa.**

Este resultado foi obtido fazendo pausas da com metade da duração das medidas, isto é 1 segundos, estando a constante de tempo dos filtros do Lock-in em 200 ms. Repetindo o ensaio para pausas de 500 ms já se volta a verificar uma discrepância nos resultados, apesar de este valor ser superior à constante de tempo dos filtros.

Uma vez que a escolha dos tempos de medida do quadrupolo não é contínua, não se consegue saber exactamente quantas vezes superior tem de ser o tempo de medida do intervalo à constante de tempo dos filtros para que o resultado seja correcto. Mas é seguro dizer que pelo menos a partir de 5 vezes superior já se obtêm resultados fidedignos.

## 6 Considerações finais

Sendo o seu objectivo principal deste trabalho implementar um sistema que faça subtracção dinâmica do fundo em medidas de espectrometria de massa, pode-se afirmar que o resultado foi um sucesso. O LiMMA, como se verificou, consegue distinguir uma pressão parcial da ordem dos  $10^{-7}$  mbar, numa pressão total da ordem dos  $10^{-5}$  mbar.

Posto isto, pode-se dizer que não foi conseguido um sistema óptimo pelo uso que o laboratório pretende dar ao LiMMA. Como foi referido, o laboratório está a desenvolver as suas capacidades de medição de microfluxos. A avaliação feita ao LiMMA mostrou que a sua taxa de fuga mínima detectável é próxima de  $1 \times 10^{-5}$  mbar.L/s para hélio e aproximadamente  $1 \times 10^{-6}$  mbar.L/s para gases atmosféricos. Estes valores, embora bastante pequenos, não cobrem toda a gama pretendida pelo METROVAC. Para se ter uma noção dessa gama, basta observar que o limite inferior de taxa de fuga, na calibração acreditada de fugas de hélio, é  $1 \times 10^{-8}$  mbar.L/s.

Contudo, a implementação do LiMMA, não sendo óptima para o uso pretendido, constituiu um ponto de partida para outras ideias que usem o mesmo tipo de técnica para subtracção dinâmica do sinal de fundo. Por exemplo, um dos projectos em que esta subtracção se teria de implementar é a construção de uma *sniffer* (cheirador) portátil. O objectivo desta é conseguir determinar com precisão a localização de uma fuga de um gás específico, quando o ambiente circundante já se encontra saturado deste.

### 6.1 Este projecto

O trabalho que conduziu à escrita desta dissertação passou por muitas fases, trazendo cada uma, um ensinamento novo, permitindo adquirir novas competências.

O conceito inicial levou a um estudo de amplificadores *Lock-in*, instrumento com o qual o autor não tinha trabalhado previamente, permitindo uma maior familiarização com o seu funcionamento interno e com as suas inúmeras aplicações em várias áreas da ciência.

A criação do *chopper*, necessária para a modulação pretendida do caudal de gás, e a sua implementação permitiram, por um lado, solidificar conceitos de tecnologia de vácuo,

não só nas considerações iniciais sobre o seu projecto, mas também pelos problemas que foram surgindo no decorrer deste projecto. Permitiram, por outro lado, solidificar conceitos de desenho técnico e construção mecânica de peças. O projecto das peças, que constituem o *chopper*, foi concebido no programa *SolidWorks*, permitindo ao autor aprofundar o seu controlo, adquirindo assim uma nova ferramenta de trabalho. A criação propriamente dita das peças a partir de um cilindro de alumínio ocorreu, no caso do primeiro design, nas oficinas anexas ao laboratório, permitindo ao autor a participação na sua concepção, conferindo um novo “à vontade” para com as máquinas e processos de produção mecânica.

No final, todo o estudo realizado levou a um aprofundamento do conhecimento de normas e técnicas de caracterização de detectores por espectrometria de massa, assim como das várias formas e processos de medição de caudais, desde os mais elevados aos microfluxos.

### 6.2 Perspectivas futuras

A avaliação do LiMMA leva à necessidade de fazer algumas alterações. O elevado nível de ruído é a causa do limite inferior de detecção do aparelho. Pretendendo-se aumentar a gama de detecção, procuram-se soluções novas para minimizar o ruído.

A primeira alteração a surgir será a implementação de um motor próprio para vácuo. Esta envolve refazer o suporte do motor e entrada de gás na câmara. É possível que esta alteração modifique os níveis de ruído, um motor próprio para vácuo deve conseguir ser muito mais estável do que um motor DC em vácuo.

Outra alteração que o LiMMA sofrerá é a nível do espectrómetro de massa. Deixar-se-á de usar um quadrupolo e passar-se-á a usar um espectrómetro de sector magnético. Os espectrómetros de sector magnético, embora tenham resolução de massa variável (maior para elementos mais leves) que não se verifica nos quadrupolos, conseguem ser bastante mais estáveis. Este ganho em estabilidade pode também vir a reduzir o ruído.

Um desenvolvimento importante, apesar de não alterar em nada a qualidade da medição, é a criação de uma aplicação computacional que controle tanto o espectrómetro de massa como o *Lock-in*. Este facilitaria muito o uso do sistema, em primeiro lugar permitiria ter um valor de corrente correcto, sem a necessidade do utilizador fazer



conversões. Em segundo lugar permitiria a alteração de qualquer um dos parâmetros, de ambos instrumentos, enquanto se controla a medição.

Conseguindo, com estas alterações, um sistema de medições na gama pretendida, e de fácil utilização, ter-se-á uma ferramenta muito útil no estudo e calibrações de microfluxos, quer por permeabilidade, quer por condutância.

### 6.3 Orçamento de implementação

Conseguindo melhorar o LiMMA, este pode ter interesse para a indústria, quer seja nesta forma de sistema estático, quer seja para adaptação num sistema de *sniffer* portátil. Assim, procura-se fazer uma estimativa de custos para a implementação, de raiz, de um sistema destes.

A criação deste sistema começa no projecto do sistema de alto vácuo, escolhendo o espectrómetro que melhor se adequa ao caso. De acordo com a sua forma e a forma do motor de vácuo é necessário desenhar o sistema de suporte de motor e entrada de gás. Ambos ditarão qual a forma e portos de ligação da câmara de ensaios. Com isto vem então a escolha do sistema de bombeamento, que envolve a bomba de alto vácuo e a bomba primária.

De acordo com as limitações do espectrómetro e do motor, escolhe-se o *Lock-in* que melhor se adequa à gama de medição e frequência de referência.

É necessário no final criar um software que controle o espectrómetro de massa e o *Lock-in*, e possivelmente também a rotação do motor.

Na Tabela 6.1 apresenta-se a estimativa. Considera-se que o espectrómetro de massa, o *Lock-in* e o motor de vácuo utilizados são comuns, não havendo necessidade de os projectar. O mesmo se aplica ao sistema de vácuo com excepção da câmara. Esta e o suporte do motor serão feitos por especificações técnicas. As horas de trabalho contam não só com o estudo para o dimensionamento do sistema, mas também com o tempo dispendido na implementação do sistema, na criação do software, e na avaliação final do sistema.

Tabela 6.1 - Custo estimada para implementação de um LiMMA

Item	Quantidade	Custo unitário	Custo
Sistema de vácuo (sem câmara)	1	12.500,00 €	12.500,00 €
Câmara de vácuo e suporte do motor	1	3.000,00 €	3.000,00 €
Motor para vácuo	1	3.000,00 €	3.000,00 €
Espectrómetro de massa	1	13.000,00 €	13.000,00 €
Amplificador <i>Lock-in</i>	1	5.000,00 €	5.000,00 €
Acessórios de vácuo e electrónica	1	2.000,00 €	2.000,00 €
Horas de trabalho	200	30,00 €	6.000,00 €

Total      44.500,00 €

## Referências Bibliográficas

1. EN 13192 - Non destructive testing - Leak testing - Calibration of reference leaks for gases. Novembro 2001.
2. ASTM D 1434 - 82 Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. 2003.
3. Ehrlich, Charles D. and Basford, James A. Recommended practices for the calibration and use of leaks. *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS*. 1992, Vol. 10 (1).
4. Moore, John H., Davis, Christopher C. and Coplan, Michael A. *Building Scientific Apparatus*. Estados Unidos da América: Westview Press, 2002. ISBN 0-8133-4006-3.
5. The Analog Lock-in Amplifier. *Technical Note TN 1002*. Estados Unidos da América: Signal Recovery.
6. The Digital Lock-in Amplifier. *Technical Note TN 1003*. Estados Unidos da América: Signal Recovery.
7. Soares Franco, N. M. O. and Moutinho, A. M. C. Espectrómetro de massa tipo quadrupolo com feixe molecular modulado. *TÉCNICA - REVISTA DE ENGENHARIA*. 1980, Vol. 458.
8. Santos, Cátia. Projecto de um sistema Lock-in para aplicação num espectrómetro de massa tipo quadrupolo. FCT-UNL, 2004.
9. NP EN 1518. *Ensaaios não destrutivos - Ensaaios de estanquidade - Caracterização dos detectores de fugas por espectrometria de massa*. 2000.
10. Partial pressure measurement in vacuum technology. Balzers.
11. Vocabulário Internacional de Metrologia. IPQ, 2008.

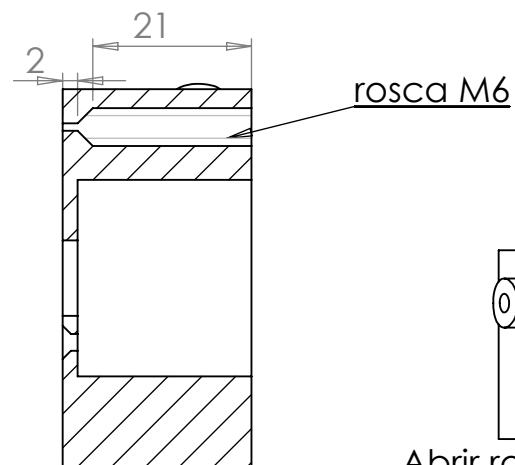
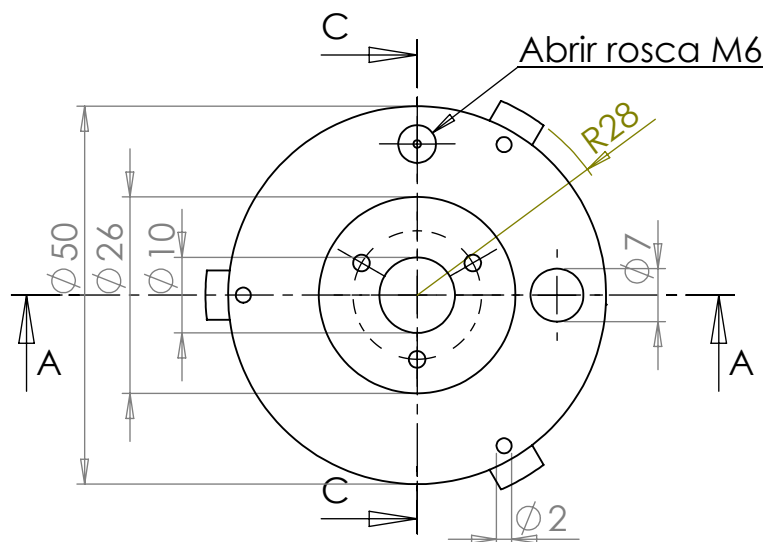
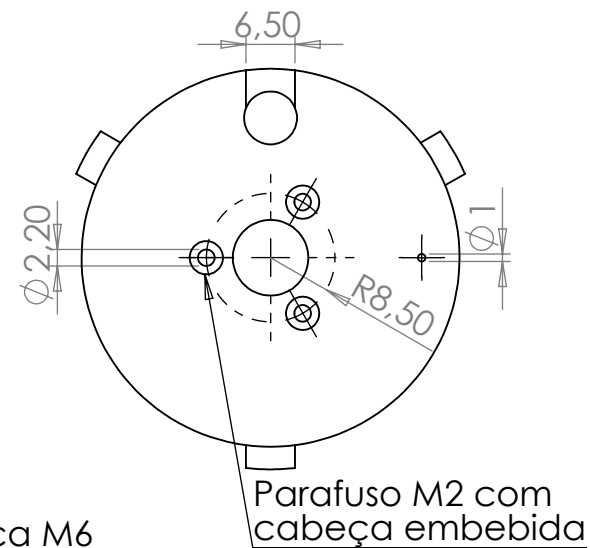
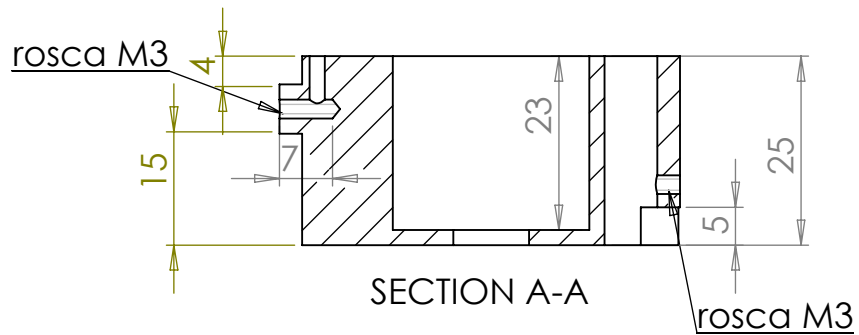
## **Bibliografia complementar**

**Moutinho, A. M. C., Silva, M. E. F. and Áurea Cunha, M.** *Tecnologia de Vácuo*. Lisboa, Portugal: Universidade Nova de Lisboa, 1980.

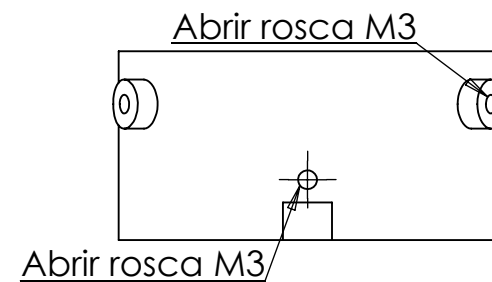
**Boeckmann, Mark D., Sherlock, Charles N. and Tison, Stuart A.** Calibrated Reference Leaks. [book auth.] Jr., Charles N. (ed) Jackson and Charles N. (ed) Sherlock. *Nondestructive Testing Handbook - Leak Testing - Volume 1*. Estados Unidos da América: American Society for Nondestructive Testing, 1998.

What is a Lock-in Amplifier? *Technical Note TN 1000*. Estados Unidos da América: Signal Recovery.

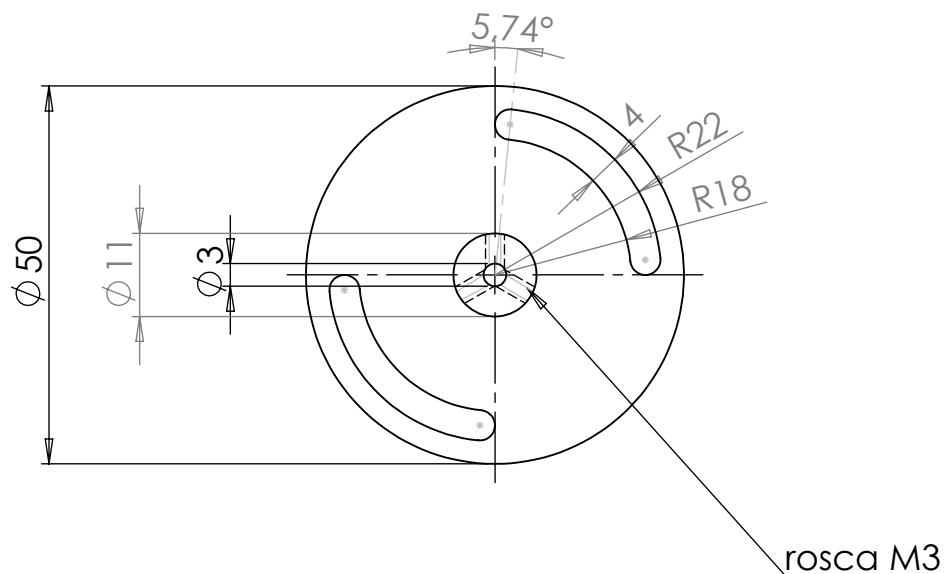
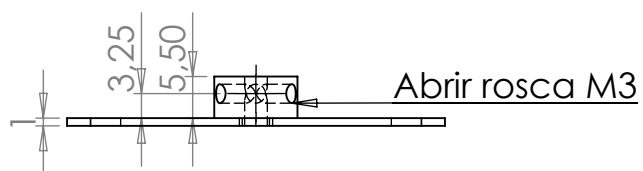
## **Anexo 1 – Desenhos Técnicos das peças da segunda montagem**



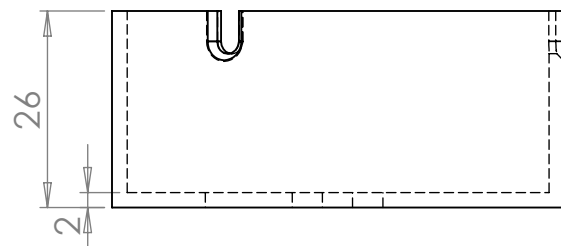
SECTION C-C



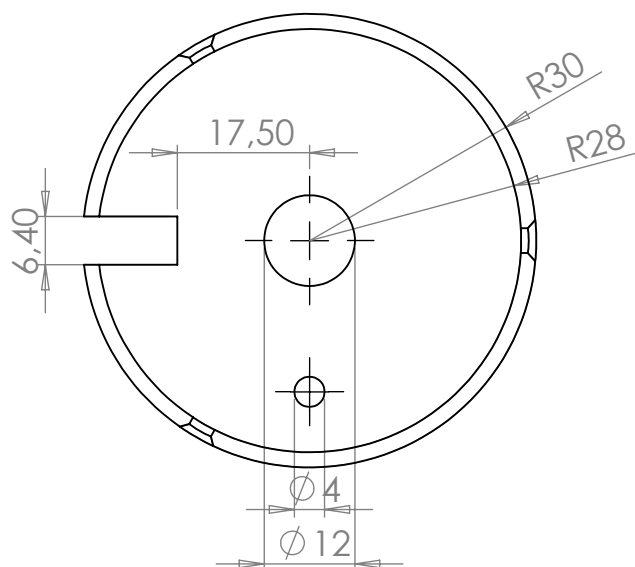
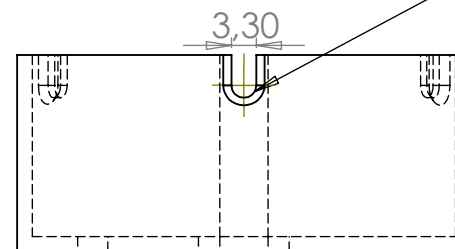
PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL			DIMENSÕES EM MILIMETROS	DRAWN	NAME	DATE	METROVAC		
				CHECKED			TITLE:  SUPORTE		
				ENG APPR.					
				MFG APPR.					
			INTERPRET GEOMETRIC TOLERANCING PER:	Q.A.					
			MATERIAL ALUMÍNIO	COMMENTS:					
	NEXT ASSY	USED ON	FINISH						
	APPLICATION						SCALE: 1:1	WEIGHT:	SHEET 1 OF 1
5	4	3	2	1					



PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL			DIMENSÕES EM MILIMETROS EXCEPTO SE INDICADO OUTRA		NAME	DATE	METROVAC		
				DRAWN			TITLE:  DISCO		
				CHECKED					
				ENG APPR.					
				MFG APPR.					
				Q.A.			SIZE <b>A</b> DWG. NO. <b>02.2010</b> REV		
			COMMENTS:						
			MATERIAL ALUMÍNIO	SCALE: 1:1 WEIGHT: SHEET 1 OF 1					
			FINISH						
		NEXT ASSY	USED ON						
	APPLICATION								
5	4	3	2	1					



Para parafuso M3  
com cabeça embebida



PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL				NAME	DATE	METROVAC  TITLE:  PROTECÇÃO			
			DIMENSÕES EM MILIMETROS	DRAWN					
				CHECKED					
				ENG APPR.					
				MFG APPR.					
				Q.A.			COMMENTS:		
			MATERIAL	SIZE				DWG. NO.	REV
			ALUMÍNIO						
		FINISH							
	NEXT ASSY	USED ON				<b>A</b>	03.2010		
APPLICATION			DO NOT SCALE DRAWING			SCALE: 1:1		WEIGHT:	SHEET 1 OF 1
5	4	3	2	1					